

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出願年月日  
Date of Application: 2001年 9月 7日

出願番号  
Application Number: 特願2001-271991

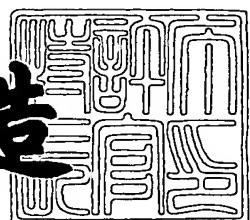
[ST.10/C]: [JP2001-271991]

出願人  
Applicant(s): 富士写真フィルム株式会社

2002年 1月 25日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3001512

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 P-35834-1  
 【提出日】 平成13年 9月 7日  
 【あて先】 特許庁長官 殿  
 【国際特許分類】 B41J 2/01  
 B41M 7/00

## 【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 山田 真人

## 【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

【氏名】 矢吹 嘉治

## 【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100105647

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 小栗 昌平

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100105474

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 弘徳

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-398060

【出願日】 平成12年12月27日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像記録済材料の作成方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、硬化して樹脂になりうる放射線硬化性化合物を含有した層を剥離可能に設けた保護層付与材料を用い、少なくとも着色剤を含有した水性インクを用いたインクジェット記録方式により画像及び文字情報を記録した画像表面に上記層を転写し、放射線で硬化して保護層を形成する画像記録済材料の作成方法。

【請求項2】 支持体上に、硬化して樹脂になりうる放射線硬化性化合物を含有した層を剥離可能に設けた保護層付与材料を用い、少なくとも着色剤を含有した水性インクを用いたインクジェット記録方式により画像及び文字情報を記録した画像表面に、該画像表面と上記層が対向するように上記保護層付与材料を重ね、加熱及び／又は圧力により貼り合せた後、放射線を照射し上記層を硬化した後、支持体を剥離して保護層を形成する、及び／又は、加熱及び／又は圧力により貼り合せた後、上記層を上記画像表面上に転写し、支持体を剥離し放射線を照射して保護層を形成する画像記録済材料の作成方法。

【請求項3】 着色剤が水溶性染料であることを特徴とする請求項1または2に記載の画像記録済材料の作成方法。

【請求項4】 着色剤が油溶性染料であることを特徴とする請求項1または2に記載の画像記録済材料の作成方法。

【請求項5】 さらに高沸点有機溶媒を含有することを特徴とする請求項4に記載の画像記録済材料の作成方法。

【請求項6】 着色剤が顔料であることを特徴とする請求項1または2に記載の画像記録済材料の作成方法。

【請求項7】 油溶性染料および／または高沸点有機溶媒が上記水性インク中に1μm以下の平均粒子サイズで分散されていることを特徴とする請求項4または5に記載の画像記録済材料の作成方法。

【請求項8】 顔料が上記水性インク中に1μm以下の平均粒子サイズで分散されていることを特徴とする請求項6に記載の画像記録済材料の作成方法。

【請求項9】 水溶性有機溶媒を含有した水性インクを用いることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の画像記録済材料の作成方法。

【請求項10】 上記画像が、支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有する受像材料上に記録されることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の画像記録済材料の作成方法。

【請求項11】 保護層の乾燥後の膜厚が0.1μm～50μmである請求項1～10のいずれかに記載の画像記録済材料の作成方法。

【請求項12】 支持体上に、硬化して樹脂になりうる放射線硬化性化合物を含有した層を剥離可能に設けた保護層付与材料を用い、少なくとも着色剤を含有した水性インクを用いたインクジェット記録方式により画像及び文字情報を記録した画像表面に上記層を転写し、放射線で硬化して得られた保護層を有する画像記録済材料。

【請求項13】 支持体上に、硬化して樹脂になりうる放射線硬化性化合物を含有した層を剥離可能に設けた保護層付与材料を用い、少なくとも着色剤を含有した水性インクを用いたインクジェット記録方式により画像及び文字情報を記録した画像表面に、該画像表面と上記層が対向するように上記保護層付与材料を重ね、加熱及び／又は圧力により貼り合せた後、放射線を照射し上記層を硬化した後、支持体を剥離して得られた保護層を有する、及び／又は、加熱及び／又は圧力により貼り合せた後、上記層を上記画像表面上に転写し、支持体を剥離し放射線を照射して硬化して得られた保護層を有する画像記録済材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、記録画像の品質が高く、吐出安定性に優れ、しかも得られた画像の耐候性に優れたインクジェット記録方法による画像記録済材料の作成方法及び画像記録済材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、コンピューターの普及に伴いインクジェットプリンターがオフィスだけ

でなく家庭で紙、フィルム、布等に印字するために広く利用されている。インクジェット用インクは油性、水性、固体状インクが知られているが、製造・取り扱い性・臭気・安全性等の点から水性インクが主流となっている。

しかしながら、多くの水性インクは分子状態で溶解する水溶性染料を用いていたため透明性、色濃度が高いという利点を有するものの、耐水性が悪くいわゆる普通紙に印字すると滲み（ブリード）を生じ著しい印字品質の低下や、更に耐光性が著しく悪いという欠点を有していた。また近年、オゾンなどのガスに対しても耐候性の点で影響を受けることが知られている。

#### 【0003】

上記欠点を改良するために顔料や分散染料を用いた水性インクが種々提案されている。例えば特開昭56-157468号公報、特開平4-18468号公報、特開平10-110126号公報、特開平10-195355号公報に記載されている。これらの方法によって耐水性は改良されるものの完全ではなく、特に顔料インクの場合は染料インクに比べ発色が劣ること、表面にブロンズが発生し易いこと、写真画質用光沢紙を使用した場合、印字部と非印字部で光沢差が出やすくなることなどの問題があった。

#### 【0004】

また特開昭58-45272号公報ではウレタンポリマーラテックス粒子に染料を内包させる方法が提案されているが、所望の濃度に染料を内包すると分散安定性に優れた着色粒子が得にくいという欠点を有していた。更に、特開平10-279873号公報にはアクリル系ポリマーと油溶性染料を有機溶媒に溶かし、分散後有機溶媒を除去することで着色ポリマー微粒子を作る方法が開示されているが、記録画像品質、特に写真画質用の紙媒体に記録した際の品質や連続記録における安定性に問題があった。

一方、特公平5-76977号公報には、有機溶媒に油溶性染料を溶解し分散せしめたインク組成物が開示されているが、ここで規定された有機溶媒は一般に油溶性染料との相溶性が不充分なために記録濃度が低く、場合によっては保存中に染料が析出しノズルの目詰まりの原因となる事が明らかになった。

また開示されている油溶性染料は色調の不十分さに基づく色再現性が十分でな

く、得られる画像の保存安定性についても十分ではなかった。

保存安定性を改良するために特開平1-170674号公報には紫外線吸収剤及び／または酸化防止剤を含有したインクジェット用記録液が開示されているが、得られる画像の品質の点で十分とは言えず、画像保存性をさらに改良することが望まれていた。

画像の保存性等を改良するために、画像面に透明フィルムをラミネートする方法が行われているが、この方法はラミネートの操作上余り薄いフィルムを用いることは難しく、従って得られた画像の厚みが厚くなると言う問題があった。

上記ラミネート方法にかえて、画像面に熱硬化性樹脂塗料や放射線硬化性樹脂塗料を塗布及び硬化させる方法もあるが、これらの方法は塗料中の溶剤が画像を犯し変退色させる恐れがあったり、画像の滲みを促進したり、均一な塗布膜を形成しにくかったり、塗布液の保存中にゴミが混入したり、塗布時にゴミが付着してしまったりするという問題があった。しかも塗布工程という面倒な作業を行わなければならぬものでもあった。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

取り扱い性、臭気、安全性に優れた水性インクにおいて、耐水性、耐光性、耐候性の点で良好で、しかも非印字部と印字部の光沢差、即ち光沢ムラが無く、ブロンズの発生が少ない画像を得ることができる、画像記録済材料の形成方法及びその方法により得られる画像記録済材料を提供することである。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

上記課題は、以下の発明により解決された。即ち、

(1) 支持体上に、硬化して樹脂になりうる放射線硬化性化合物を含有した層を剥離可能に設けた保護層付与材料を用い、少なくとも着色剤を含有した水性インクを用いたインクジェット記録方式により画像及び文字情報を記録した画像表面に上記層を転写し、放射線で硬化して保護層を形成する画像記録済材料の作成方法。

(2) 支持体上に、硬化して樹脂になりうる放射線硬化性化合物を含有した層

を剥離可能に設けた保護層付与材料を用い、少なくとも着色剤を含有した水性インクを用いたインクジェット記録方式により画像及び文字情報を記録した画像表面に、該画像表面と上記層が対向するように上記保護層付与材料を重ね、加熱及び／又は圧力により貼り合せた後、放射線を照射し上記層を硬化した後、支持体を剥離して保護層を形成する、及び／又は、加熱及び／又は圧力により貼り合せた後、上記層を上記画像表面上に転写し、支持体を剥離し放射線を照射して保護層を形成する画像記録済材料の作成方法。

(3) 着色剤が水溶性染料であることを特徴とする請求項1または2に記載の画像記録済材料の作成方法。

(4) 着色剤が油溶性染料であることを特徴とする請求項1または2に記載の画像記録済材料の作成方法。

(5) さらに高沸点有機溶媒を含有することを特徴とする請求項4に記載の画像記録済材料の作成方法。

(6) 着色剤が顔料であることを特徴とする請求項1または2に記載の画像記録済材料の作成方法。

(7) 油溶性染料および／または高沸点有機溶媒が上記水性インク中に1μm以下の平均粒子サイズで分散されていることを特徴とする請求項4または5に記載の画像記録済材料の作成方法。

(8) 顔料が上記水性インク中に1μm以下の平均粒子サイズで分散されていることを特徴とする請求項6に記載の画像記録済材料の作成方法。

(9) 水溶性有機溶媒を含有した水性インクを用いることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の画像記録済材料の作成方法。

(10) 上記画像が、支持体上に白色無機顔料粒子を含有する受像層を有する受像材料上に記録されることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の画像記録済材料の作成方法。

(11) 保護層の乾燥後の膜厚が0.1μm～50μmである請求項1～10のいずれかに記載の画像記録済材料の作成方法。

(12) 支持体上に、硬化して樹脂になりうる放射線硬化性化合物を含有した層を剥離可能に設けた保護層付与材料を用い、少なくとも着色剤を含有した水性

インクを用いたインクジェット記録方式により画像及び文字情報を記録した画像表面に上記層を転写し、放射線で硬化して得られた保護層を有する画像記録済材料。

(13) 支持体上に、硬化して樹脂になりうる放射線硬化性化合物を含有した層を剥離可能に設けた保護層付与材料を用い、少なくとも着色剤を含有した水性インクを用いたインクジェット記録方式により画像及び文字情報を記録した画像表面に、該画像表面と上記層が対向するように上記保護層付与材料を重ね、加熱及び／又は圧力により貼り合せた後、放射線を照射し上記層を硬化した後、支持体を剥離して得られた保護層を有する、及び／又は、加熱及び／又は圧力により貼り合せた後、上記層を上記画像表面上に転写し、支持体を剥離し放射線を照射して硬化して得られた保護層を有する画像記録済材料。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下に本発明について詳しく説明する。

本発明の画像記録済材料の作成方法では、支持体上に放射線により硬化して樹脂になりうる放射線硬化性化合物を少なくとも一種含有した層が剥離可能に設けられている保護層付与材料を用いる。

少なくとも一種の着色剤を含有した水性インクを用いたインクジェット記録方式により画像及び文字情報を記録した画像記録済材料に対して、上記保護層付与材料を使い該層を画像記録済材料の表面に転写する。転写された該層は、画像記録済材料の表面を保護するための保護層として機能する。

【0008】

さらに本発明の画像記録済材料の作成方法を詳しく述べる。該方法は、支持体上に硬化して樹脂になりうる放射線硬化性化合物を少なくとも一種含有した層を剥離可能に設けた保護層付与材料を用い、少なくとも一種の着色剤を含有した水性インクを用いたインクジェット記録方式により画像及び文字情報を記録した画像記録済材料に対して、該画像表面と上記層が対向するように上記保護層付与材料を重ね、

下記の2つの工程のうち少なくとも一つの工程：

加熱及び／又は圧力により貼り合せた後、放射線を照射し上記層を硬化した後、支持体を剥離して保護層を形成する工程、  
加熱及び／又は圧力により貼り合せた後、上記層を上記画像表面上に転写し、支持体を剥離し放射線を照射して保護層を形成する工程、  
を含む方法である。

## 【0009】

すなわち、本発明の画像記録済材料作成方法は、上記工程がそれぞれ単独で行われる方法と、上記の2つの工程が組み合さった方法とがある。

上記の2つの工程が組み合さった方法とは、支持体上に硬化して樹脂になりうる放射線硬化性化合物を少なくとも一種含有した層を剥離可能に設けた保護層付与材料を用い、少なくとも一種の着色剤を含有した水性インクを用いたインクジェット記録方式により画像及び文字情報を記録した画像記録済材料に対して、該画像表面と上記層が対向するように上記保護層付与材料を重ね、加熱及び／又は圧力により貼り合せた後、放射線を照射し上記層を硬化した後、支持体を剥離して、さらに放射線を照射して保護層を形成する工程を含む方法である。

## 【0010】

本発明の保護層付与材料の支持体としては従来知られている支持体を使用することができる。具体例を以下に示す。まず、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリカーボネート、セルロースエステル、アセチルセルロース、弗素ポリマー、ポリエーテル、ポリアセタール、ポリオレフィン、ポリイミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリプロピレン、ポリスルファン、セロファン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエステル、ポリスチレン、エチレン／酢酸ビニル共重合体、エチレン／ビニルアルコール共重合体、アイオノマー、ポリビニルアセタール、ポリ塩化ビニル、ポリエーテルスルファン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート等の樹脂フィルム、各種のプラスチックフィルムまたはシートが使用される。

## 【0011】

上記支持体の樹脂フィルムは単独で用いても良いし、任意の組合せによる積層

体も使用できる。これらの支持体の厚みは、一般に2~360μmの範囲であることが好ましく、5~100μmの範囲であることが更に好ましいが、支持体の材質によって取扱い上の最適値が異なるため、上記範囲に制限されるものではない。また、必要に応じて保護層と支持体との剥離性を向上させる為の下塗り層を付与してもよい。上記支持体のうちでは、処理温度および処理圧力に耐えることのできるものが好ましく、紙、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド等のフィルムが好ましい。なかでも、ポリエチレンテレフタレート及びポリエチレンナフタレートのポリイミドフィルムが特に好ましい。

## 【0012】

本発明の放射線硬化性化合物は放射線により硬化するが、本発明における放射線とは、全ての電磁波及び粒子線（特に $\alpha$ 線、 $\beta$ 線など）を意味する。放射線として、電子線、 $\alpha$ 線、紫外光～赤外光が好ましい。

本発明で使用される放射線硬化性化合物は、該化合物を含有する層に、1質量%以上90質量%以下含有することが好ましく、10質量%以上80質量%以下含有することがより好ましい。

## 【0013】

本発明に使用される放射線硬化性化合物として挙げられるウレタン（メタ）アクリレート化合物は、分子内にウレタン結合を有する（メタ）アクリレートで通常イソシアネート化合物にジオールを反応させ、さらに（メタ）アクリル酸エステルとエステル交換反応で合成される。種々の物が市販されており以下に、具体例を挙げる。

## (a) ウレタンアクリレート、ウレタンメタクリレート

例えば、東亜合成化学工業(株)の商品名でいえばアロニックスM-1100、M-1200、M-1210、M-1250、M-1260、M-1300、M-1310、大阪有機化学工業(株)の商品名でいえばビスコート812、823、832、新中村化学(株)の商品名でいえばNKエステルU-4HA、U-108A、U-122A、U-200AX、U-340AX、U-1084A、U-6HA、U-324A、UA-100等が挙げられる。

## 【0014】

本発明に使用される放射線硬化性化合物は、3官能以上のアルコールの（メタ）アクリル酸エステルで種々の物や市販されているものが挙げられる。以下に具体例を挙げる。

## (b) 3官能以上の放射線硬化性化合物

例えば、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラメタアクリレート、ジペンタエリスリトルヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトルヘキサメタアクリレート、ジペンタエリスリトルペンタアクリレート、ジペンタエリスリトルペンタメタクリレート、ペンタエリスリトルポリアクリレート、ジペンタエリスリトルポリアクリレート等が挙げられる。またこれら3官能以上の放射線硬化性化合物は複数の物を組み合わせて使用してもよいし、混合物であってもよい。

## 【0015】

以下に市販のものを例示する。

東亜合成化学工業(株)の商品名でアロニックスM-309、M-305、M-309、M-310、M-315、M-320、M-325、M-330、M-400、新中村化学(株)の商品名でいえばNKエステル TMP-T、A-TMP-T、A-TMM-3、A-TMM-3L、A-TMMT、A-9530等が挙げられる。

## 【0016】

本発明の放射線硬化性組成物中には光重合開始剤を用いることができる。光重合開始剤の例としては、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類（ジクロロアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン等）、感光性ハロゲン化合物類（トリブロモメチルスルホニルベンゼン、2, 4, 6-トリス（トリブロモメチル）トリアジン等）、ベンゾイル類、チオキサントン類、ミヒラーケトン、ベンジル、ベンゾインアルキルエーテル、ベンジルジメチルケタール、テトラメチルチウラムモ

ノサルファイド、アゾ化合物等を挙げることができる。これらの詳細については「放射線硬化システム」(1989年、総合技術センター)第63頁～第147頁、特開2000-284403号公報、同2000-29168号公報等に記載されている。このような重合開始剤の含有量は、放射線硬化性化合物100質量部あたり0.5～30質量部が好ましく、特に2～20質量部が好ましい。放射線硬化性化合物100質量部あたり0.5質量部未満の場合は放射線を照射したときに硬化速度が極端に遅くなる等の理由で好ましくない。

## 【0017】

本発明の保護層付与材料の放射線硬化性組成物はバインダーを含んでいてもよい。バインダーとしては放射線硬化性化合物と相溶しても非相溶でもよく、一般に膜を形成しうる種々の樹脂を用いることができる。好ましくは、被保護層付与材料と接着性の良好な樹脂を用いる。バインダーと放射線硬化性化合物とを適当な溶剤中に溶解または分散させて塗工液を調製し、前記した支持体の一方の面に、好ましくは0.1μm～50μm、より好ましくは0.2μm～20μmの乾燥膜厚になる塗布量で塗布乾燥して保護層を形成することによって、本発明で用いられる保護層付与材料を得ることができる。このようなバインダー樹脂は、例えば放射線硬化性化合物100質量部当たり約20～600質量部の割合で使用するのが好ましい。本発明において、上記の放射線硬化性化合物およびバインダー樹脂を溶解または分散するための溶剤としては、従来公知の溶剤が自由に使用できる。

## 【0018】

又、上記バインダー樹脂としては、このような目的に従来公知であるバインダー樹脂のいずれも使用することができ、通常耐熱性が高いものが選択される。例えば、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアクリル系樹脂（例えばポリメチルメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリスチレン-2-アクリロニトリル）、ポリビニルピロリドンを始めとするビニル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂（例えば塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体）、ポリカーボネート系樹脂、ポリスチレン、ポリフェニレンオキサイド、セルロース系樹脂（例えばメチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシ

メチルセルロース、セルロースアセテートフタレート、酢酸セルロース、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルローストリアセテート)、ポリビニルアルコール系樹脂(例えばポリビニルアルコール、ポリビニルブチラールなどの部分ケン化ポリビニルアルコール)、石油系樹脂、ロジン誘導体、クマロン-インデン樹脂、テルペン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂(例えばポリエチレン、ポリプロピレン)などが用いられる。ポリビニルアルコール系樹脂としては、ポリ酢酸ビニルをケン化し、ポリビニルアルコールとし、これにブチルアルデヒドを反応させて合成される。市販品として、電気化学工業(株)製、積水化学(株)製等のものが知られている。本発明に用いるポリビニルブチラールとしては、ポリビニルブチラール含有量が70質量%以上、平均重合度500以上のものが好ましく、更に好ましくは平均重合度1000以上である。市販の商品としては電気化学工業(株)製デンカブチラール3000-1、4000-2、5000A、6000C、積水化学(株)製エスレックBL-1、BL-2、BL-3、BL-S、BX-L、BM-1、BM-2、BM-5、BM-S、BH-3、BX-1、BX-7が優れている。

## 【0019】

上記のような合成樹脂に加えて、これらの混合物あるいは共重合体等も使用できる。具体的な共重合体としては、ポリ酢酸ビニル-ポリ塩化ビニル共重合樹脂を挙げることができる。また、アクリル樹脂やメタクリル樹脂も挙げられる。アクリル樹脂としては、市販の商品名では、三菱レイヨン(株)製ダイヤナールSE-5437、SE-5102、SE-5377、SE-5649、SE-5466、SE-5482、HR-169、124、HR-1127、HR-116、HR-113、HR-148、HR-131、HR-470、HR-634、HR-606、HR-607、LR-1065、574、143、396、637、162、469、216、BR-50、BR-52、BR-60、BR-64、BR-73、BR-75、BR-77、BR-79、BR-80、BR-83、BR-85、BR-87、BR-88、BR-90、BR-93、BR-95、BR-100、BR-101、BR-102、BR-105、BR-106、BR-107、BR-108、BR-112、BR-113、BR-115、B

R-116、BR-117、BR-118等を挙げることができる。

【0020】

本発明の剥離可能に設けた放射線硬化性化合物を含有する層（保護層：保護層として画像表面に付与される層）は2層以上の層で構成してもよい。その場合、支持体に近い方の層は保護層を形成した時には最外層になるので、ガラス転移点の高い合成樹脂を用いたり、マット剤や硬膜剤等を用いて膜面が傷つきにくい構成にすることが望ましい。また、支持体に近い方の層と支持体の間には剥離層を設けてもよい。剥離層としては、保護層の構成に従い、支持体と剥離可能になるように任意の材料を用いて設けることができる。支持体に遠い方の層はガラス転移点のより低い合成樹脂を用いたり、高沸点有機溶剤及び／またはマット剤の使用量を必要最小限にするかもしくは使用しないで保護層を付与したい材料との接着性を向上する構成にして、その上に硬化性保護層を保護し、保護層の付与時には剥離してしまうフィルムを設け、表面のベタツキ、他の物質との接着、自他の材料とのブロッキング等の故障を防止する構成にしてもよい。また、支持体に遠い方の層はガラス転移点のより高い合成樹脂を用いたり、高沸点有機溶剤及び／またはマット剤の使用量を必要最小限にするかもしくは使用しないで保護層を付与したい材料との接着性を低下しない範囲で表面のベタツキ、他の物質との接着、自他の材料とのブロッキング等の故障を防止する最適点を設計した構成することが望ましい。また、放射線硬化性化合物の硬さや、相対する保護層を付与したい材料との接着性を向上させるために、合成樹脂等の添加剤の含有量を変えた構成にするのが好ましい。

【0021】

本発明の用いる放射線硬化性化合物を含有する保護層は硬膜剤によって硬化されていてもよい。有機溶剤系のポリマーを硬化する場合には、特開昭61-199997号、同5'8-215398号各公報等に記載されている硬膜剤が使用できる。ポリエステル樹脂に対しては特にイソシアネート系の硬膜剤の使用が好ましい。

【0022】

本発明における放射線硬化性組成物中には酸化防止剤、帶電防止剤、分散剤、

安定剤、顔料、滑剤、マット剤等の各種の添加剤を適宜組み合わせて加えることができる。また、放射線硬化性化合物の硬化を阻害しても実用上差し支えのない範囲で褪色防止剤を用いてもよい。褪色防止剤としては、例えば酸化防止剤、紫外線吸収剤、あるいはある種の金属錯体がある。酸化防止剤としては、例えばクロマン系化合物、クマラン系化合物、フェノール系化合物（例えばヒンダードフェノール類）、ハイドロキノン誘導体、ヒンダードアミン誘導体、スピロインダン系化合物がある。また、特開昭61-159644号公報記載の化合物も有効である。

## 【0023】

紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系化合物（米国特許第3, 533, 794号明細書等）、4-チアゾリドン系化合物（米国特許第3, 352, 681号明細書等）、ベンゾフェノン系化合物（特開昭56-2784号公報等）、トリアジン系化合物（特開平6-211813号、同8-239368号、同10-147577号各公報）、その他の特開昭54-48535号、同62-136641号、同61-88256号各公報等に記載の化合物がある。また、特開昭62-260152号公報記載の紫外線吸収性ポリマーも有効である。金属錯体としては、米国特許第4, 241, 155号明細書、同第4, 245, 018号明細書第3~36欄、同第4, 254, 195号明細書第3~8欄、特開昭62-174741号、同61-88256号公報(27)~(29)頁、特開平1-75568号、特開昭63-199248号各公報等に記載されている化合物がある。

## 【0024】

有用な褪色防止剤の例は特開昭62-215272号公報(125)~(137)頁に記載されている。これらの褪色防止剤や紫外線吸収剤は、保護層付与材料の放射線硬化性化合物 v b の硬化を阻害しないように予め保護層が付与される前に被保護層付与材料に含有させておいてもよいし、褪色防止剤供与材料等から転写させる等の方法で外部から被保護層付与材料に供給するようにしてもよい。上記の酸化防止剤、紫外線吸収剤、金属錯体はこれら同士を組み合わせて使用してもよい。

## 【0025】

さらに保護層付与材料には塗布助剤、剥離性改良、スペリ性改良、帶電防止、現像促進等の目的で種々の界面活性剤を使用することができる。非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、両性界面活性剤、カチオン性界面活性剤を用いることができる。これらの具体例は特開昭62-173463号、同62-183457号各公報等に記載されている。また、離型剤、褪色防止剤、紫外線吸収剤、蛍光増白剤、その他の疎水性化合物を水溶性バインダー中に分散する際には、分散助剤として界面活性剤を用いるのが好ましい。この目的のためには、上記の界面活性剤の他に、特開昭59-157636号公報の37~38頁に記載の界面活性剤が特に好ましく用いられる。

## 【0026】

保護層付与材料にはマット剤を用いることができる。マット剤としては二酸化ケイ素、ポリオレフィンまたはポリメタクリレート等の特開昭61-88256号(29)頁記載の化合物の他に、ベンゾグアナミン樹脂ビーズ、ポリカーボネート樹脂ビーズ、AS樹脂ビーズ等の特開昭63-274944号、同63-274952号各公報記載の化合物がある。

## 【0027】

保護層付与材料には、スペリ性改良、帶電防止、剥離性改良等の目的で有機フルオロ化合物を含ませてもよい。有機フルオロ化合物の代表例としては、特公昭57-9053号公報第8~17欄、特開昭61-20944号、同62-135826号各公報等に記載されているフッ素系界面活性剤、またはフッ素油等のオイル状フッ素系化合物もしくは四フッ化エチレン樹脂等の固体状フッ素化合物樹脂などの疎水性フッ素化合物が挙げられる。

## 【0028】

本発明において、保護層付与材料には保護層の支持体に近い層及び/または剥離層中に離型剤を含有させてもよい。離型剤としては、ポリエチレンワックス、アミドワックス、シリコン系樹脂の微粉末、フッ素系樹脂の微粉末等の固形あるいはワックス状物質:フッ素系、リン酸エステル系等の界面活性剤:パラフィン系、シリコーン系、フッ素系のオイル類等、従来公知の離型剤がいずれも使用で

きる。シリコーンオイルとしては、無変性のもの以外にカルボキシ変性、アミノ変性、エポキシ変性、ポリエーテル変性、アルキル変性等の変性シリコーンオイルを単独あるいは2種以上併用して用いることができる。その例としては、信越シリコーン（株）発行の「変性シリコーンオイル」技術資料の6～18B頁に記載の各種変性シリコーンオイルを挙げることができる。有機溶剤系のバインダー中に用いる場合は、このバインダーの架橋剤と反応しうる基（例えばイソシアネートと反応しうる基）を有するアミノ変性シリコーンオイルが、また水溶性バインダー中に乳化分散して用いる場合は、カルボキシ変性シリコーンオイル（例えば信越シリコーン（株）製：商品名X-22-3710）あるいはエポキシ変性シリコーンオイル（例えば信越シリコーン（株）製：商品名KF-100T）が有効である。

## 【0029】

本発明において保護層付与材料は、支持体や保護層、剥離層等の各層間に中間層を有してもよい。また、被保護層付与材料と接する最表面に接着層を設けてもよい。中間層は構成する材質により、クッション層、着色剤等の拡散防止層のいずれか又はこれらの2つ以上の機能を備えた層であり、場合によっては接着剤の役目も兼ねている。着色剤等の拡散防止層は、特に熱移行性着色剤が支持体に拡散するのを防止する役目を果たすものである。この拡散防止層を構成するバインダーとしては、水溶性でも有機溶剤可溶性でもよいが、水溶性のバインダーが好ましく、その例としては前述の保護層付与材料のバインダー、またはゼラチン等が好ましい。

## 【0030】

本発明において、保護層付与材料を構成する保護層、クッション層、拡散防止層、接着層等には、シリカ、クレー、タルク、珪藻土、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ケイ酸アルミニウム、合成ゼオライト、酸化亜鉛、リトボン、酸化チタン、アルミナ等の微粉末を含有させてもよい。

## 【0031】

本発明の保護層付与材料において保護層を支持体へ塗布するには、保護層形成用塗工液を、ダブルロールコーダ、スリットコーダ、エアナイフコーダ、ワイヤ

一バーコータ、スライドホッパー、スプレーコーティング、ブレードコーダ、ドクターコータ、スクイズコーダ、コンマコーダ、リバースロールコーダ、トランスファーロールコーダ、エクストロージョンコーダ、カーテンコーダ、ダイコーダ、グラビアロールによる塗工法、押し出し塗布法、ロール塗布法等の公知の方法を用いて塗布することができる。

本発明では、保護層の乾燥膜厚が好ましくは0.1~50μm、より好ましくは0.2~20μm、さらに好ましくは0.5~15μmとなるように放射線硬化性化合物等各種溶剤を塗布する。

#### 【0032】

本発明の保護層付与材料は、支持体上に硬化して樹脂になりうる放射線硬化性化合物を含有した層を有し、該層は支持体とは剥離可能に設けられている。該層は上記画像表面上に、加熱及び/又は圧力により転写される。

上記加熱温度（処理温度）として好ましくは、50℃以上200℃以下であり、より好ましくは80℃以上150℃以下である。

また上記圧力（処理圧力）として好ましくは、0.1kgf/cm<sup>2</sup> (9.8×10<sup>3</sup>Pa) 以上50kgf/cm<sup>2</sup> (4.9×10<sup>6</sup>Pa) 以下であり、より好ましくは0.5kgf/cm<sup>2</sup> (4.9×10<sup>5</sup>Pa) 以上10kgf/cm<sup>2</sup> (9.8×10<sup>6</sup>Pa) 以下である。

#### 【0033】

本発明の被保護層付与材料と保護層付与材料を重ね合わせる方法（転写方法）としては、熱及び/又は圧力を用いる。熱及び/又は圧力は、一般の熱ヒートローラー、ラミネーター、ホットスタンプ、電熱板、サーマルヘッド、レーザー等を用いることができる。

#### 【0034】

本発明の保護層の硬化方法について、以下に一般的な例を挙げるが、これに限定されるものではない。電子線照射を用いる場合は、透過力、硬化力の面から加速電圧が100~1000kVであり、より好ましくは100~300kVの電子線加速器を用い、ワンパスの吸収線量が0.5~20Mradになるようにすることができる。加速電圧、あるいは電子線照射量がこの範囲より低いと電子

線の透過力が低過ぎて支持体の内部まで十分な硬化が行われず、またこの範囲より大き過ぎるとエネルギー効率が悪化するばかりでなく、支持体の強度低下や樹脂、添加剤の分解等品質上好ましくない影響が現れる。電子線加速器としては、例えば、エレクトロカーテンシステム、スキャンニングタイプ、ダブルスキャンニングタイプ等のいずれでもよい。なお、電子線照射に際しては酸素濃度が高いと放射線硬化性化合物の硬化が妨げられるため、窒素、ヘリウム、二酸化炭素等の不活性ガスによる置換を行い、酸素濃度を600 ppm以下、好ましくは400 ppm以下に抑制した雰囲気中で照射することが好ましい。

## 【0035】

光照射の場合は、80W/cm<sup>2</sup>以上のランプを用いることが好ましい。例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ等があり、オゾン発生の少ないオゾンレスタイプもある。

## 【0036】

また、レーザー光を用いることもでき、例えば、アルゴンやクリプトンのようなイオンガスレーザー、銅、金及びカドミウムのような金属蒸気レーザー、ルビーやYAGのような固体レーザー、または750～870 nmの赤外域で放出するガリウムーヒ素のような半導体レーザー等のレーザーが使用できる。しかしながら実際的には、小型、低成本、安定性、信頼性、耐久性及び変調の容易さの点で半導体レーザーが有効である。レーザー光を用いる場合、放射線硬化性化合物はレーザー光のみによっても硬化し保護層は形成されるが、より効果的に硬化させるために保護層付与材料にレーザー光を強く吸収する材料を含有させることが好ましい。吸収材料を含む保護層付与材料にレーザー光を照射すると、この吸収性材料が光エネルギーを熱エネルギーに変換し、すぐ近くの放射線硬化性化合物にその熱を伝達し、放射線硬化性化合物が硬化されやすい温度まで加熱されることになる。このレーザー光吸収性材料は放射線硬化性化合物の被保護層付与材料との接着面に層を成して存在し、および／または放射線硬化性化合物と混合される。レーザービームは保護層付与面の形状を表す電気信号で変調され、必要ある領域の保護層のみが加熱、硬化されて保護層を形成する。

## 【0037】

上述した本発明の保護層の硬化方法では、放射線の照射時間がプロセスの利便性から10秒以下に設定されることが好ましい。

## 【0038】

本発明に使用する着色剤は、水溶性染料、油溶性染料および顔料のいずれもよく、以下で詳細に説明する。

以下、本発明における水性インクとは、少なくとも1種の着色剤と水性媒体を含み、「水性媒体」とは、水又は水と少量の水溶性有機溶剤との混合物に、必要に応じて界面活性剤、潤滑剤、安定剤、防腐剤等の添加剤を添加したものと意味する。水溶性有機溶剤については後述する。

## 【0039】

適用できるイエロー染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチエン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチノキソノール染料等のようなメチエン染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。

## 【0040】

適用できるマゼンタ染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類を有するアゾメチエン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキソノール染料のようなメチエン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン系染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環系染料等を挙げることができる。

## 【0041】

適用できるシアン染料としては、任意のものを使用する事が出来る。例えばインドアニリン染料、インドフェノール染料あるいはカップリング成分としてピロロトリアゾール類を有するアゾメチソニウム染料；シアニン染料、オキソノール染料、メロシアニン染料のようなポリメチソニウム染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料、インジゴ・チオインジゴ染料を挙げることができる。

## 【0042】

前記の各染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエロー、マゼンタ、シアンの各色を呈するものであっても良く、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

## 【0043】

本発明のインクをさらに説明する。本発明に用いられる水溶性染料は直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料、等が挙げられる。特に好ましいものは、

C.I. ダイレクトレッド2、4、9、23、26、31、39、62、63、72、75、76、79、80、81、83、84、89、92、95、111、173、184、207、211、212、214、218、221、223、224、225、226、227、232、233、240、241、242、243、247

C.I. ダイレクトバイオレット7、9、47、48、51、66、90、93、94、95、98、100、101

C.I. ダイレクトイエロー8、9、11、12、27、28、29、33、35、39、41、44、50、53、58、59、68、86、87、93、95、96、98、100、106、108、109、110、130、132、142、144、161、163

C.I. ダイレクトブルー1、10、15、22、25、55、67、68、71、76、77、78、80、84、86、87、90、98、106、108、109、151、156、158、159、160、168、189、192、193、194、199、200、201、202、203、207、211、213、214、218、225、22

9、236、237、244、248、249、251、252、264、270、280、288、289、291

C.I. ダイレクトブラック 9、17、19、22、32、51、56、62、69、77、80、91、94、97、108、112、113、114、117、118、121、122、125、132、146、154、166、168、173、199

C.I. アシッドレッド 35、42、52、57、62、80、82、111、114、118、119、127、128、131、143、151、154、158、249、254、257、261、263、266、289、299、301、305、336、337、361、396、397

C.I. アシッドバイオレット 5、34、43、47、48、90、103、126

C.I. アシッドイエロー 17、19、23、25、39、40、42、44、49、50、61、64、76、79、110、127、135、143、151、159、169、174、190、195、196、197、199、218、219、222、227

C.I. アシッドブルー 9、25、40、41、62、72、76、78、80、82、92、106、112、113、120、127：1、129、138、143、175、181、205、207、220、221、230、232、247、258、260、264、271、277、278、279、280、288、290、326

C.I. アシッドブラック 7、24、29、48、52：1、172

C.I. リアクティブレッド 3、13、17、19、21、22、23、24、29、35、37、40、41、43、45、49、55

C.I. リアクティブバイオレット 1、3、4、5、6、7、8、9、16、17、22、23、24、26、27、33、34

C.I. リアクティブイエロー 2、3、13、14、15、17、18、23、24、25、26、27、29、35、37、41、42

C.I. リアクティブブルー 2、3、5、8、10、13、14、15、17、18、19、21、25、26、27、28、29、38

C.I. リアクティブブラック 4、5、8、14、21、23、26、31、32、34

C.I. ベーシックレッド 12、13、14、15、18、22、23、24、25、27、29、35、36、38、39、45、46

C.I. ベーシックバイオレット 1、2、3、7、10、15、16、20、21、25、27、28、35、37、39、40、48

C.I. ベーシックイエロー 1、2、4、11、13、14、15、19、21、23、24、25、28、

29、32、36、39、40

C.I. ベーシックブルー1、3、5、7、9、22、26、41、45、46、47、54、57、60、62、65、66、69、71

C.I. ベーシックブラック8、等が挙げられる。

【0044】

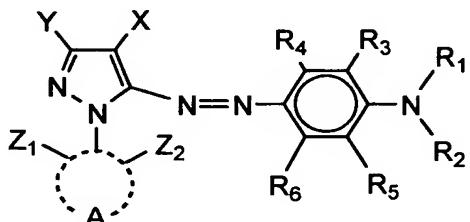
本発明において好ましい水溶性染料は一般式(I)で表される化合物である。

以下に、本発明の一般式(I)で表されるアゾ染料について詳しく述べる。

一般式(I)

【0045】

【化1】



【0046】

前記一般式(I)において、Xはハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.20以上、好ましくは0.30~1.0の電子吸引性基である。

$\sigma_p$ 値が0.20以上の電子吸引性基であるXの具体例としては、アシリル基、アシリルオキシ基、カルバモイル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、ジアリールホスフィニル基、アルキルスルフィニル、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルホニルオキシ基、アシリチオ基、スルファモイル基、チオシアネート基、チオカルボニル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アルコキシ基、ハロゲン化アリールオキシ基、ハロゲン化アルキルアミノ基、ハロゲン化アルキルチオ基、 $\sigma_p$ 値が0.20以上の他の電子吸引性基で置換されたアリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、アゾ基、又はセレノシアネート基が挙げられる。

【0047】

Xが更に置換基を有することが可能な基は、以下に挙げたような置換基を更に有してもよい。

ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子）、炭素数1～12の直鎖または分岐鎖アルキル基（例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、t-ブチル）、炭素数7～18のアラルキル基（例えば、ベンジル、フェネチル）、炭素数2～12のアルケニル基（例えば、ビニル、アリル）、炭素数2～12の直鎖または分岐鎖アルキニル基（例えば、エチニル、1-ブチニル）、炭素数3～12の直鎖または分岐鎖シクロアルキル基（例えば、シクロプロピル、シクロヘキシル）、炭素数3～12の直鎖または分岐鎖シクロアルケニル基（例えば、シクロペンテニル、シクロヘキセニル）で、アリール基（例えば、フェニル、4-t-ブチルフェニル、2, 4-ジ-t-アミルフェニル）、ヘテロ環基（例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、トリアゾリル、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル）、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシル基、アミノ基、アルキルオキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-t-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイル）、アシルアミノ基（例えば、アセトアミド、ベンズアミド、4-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド）、アルキルアミノ基（例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ）、アニリノ基（例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ、ウレイド基（例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、N, N-ジブチルウレイド）、スルファモイルアミノ基（例えば、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、オクチルチオ、2-フェノキシエチルチオ）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-t-オクチルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ）、アルキルオキシカルボニルアミノ基（例えば、メトキシカルボニルアミノ）、スルホンアミド基（例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、p-トルエンスルホンアミド）、カルバモイル基（例えば、N-エチルカルバモイル、N, N-ジブチルカル

ルバモイル)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N,N-ジプロピルスルファモイル、N,N-ジエチルスルファモイル)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル)、アルキルオキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル)、ヘテロ環オキシ基(例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アゾ基(例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイルオキシ基(例えば、N-メチルカルバモイルオキシ、N-フェニルカルバモイルオキシ)、シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、イミド基(例えば、N-スクシンイミド、N-フタルイミ)、ヘテロ環チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2,4-ジフェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ)、スルフィニル基(例えば、3-フェノキシプロピルスルフィニル)、ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)、アシル基(例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル)等。

## 【0048】

Xの好みのものとしては、炭素数2～12のアシル基、炭素数2～12のアシルオキシ基、炭素数1～12のカルバモイル基、炭素数2～12のアルキルオキシカルボニル基、炭素数7～18のアリールオキシカルボニル基、シアノ基、ニトロ基、炭素数1～12のアルキルスルフィニル基、炭素数6～18のアリールスルフィニル基、炭素数1～12のアルキルスルホニル基、炭素数6～18のアリールスルホニル基、炭素数0～12のスルファモイル基、炭素数1～12のハロゲン化アルキル基、炭素数1～12のハロゲン化アルコキシ基、炭素数1～12のハロゲン化アルキルチオ基、炭素数7～18のハロゲン化アリールオキシ基、2つ以上の $\sigma_p$ が0.20以上の他の電子吸引性基で置換された炭素数7～

18のアリール基、及び窒素原子、酸素原子、またはイオウ原子を有する5~8員環で炭素数1~18のヘテロ環基を挙げることができる。

更に好ましくは、炭素数2~12のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1~12のアルキルスルホニル基、炭素数6~18のアリールスルホニル基、炭素数1~12のカルバモイル基及び炭素数1~12のハロゲン化アルキル基である。Xとして特に好ましいものは、シアノ基、炭素数1~12のアルキルスルホニル基、炭素数6~18のアリールスルホニル基であり、最も好ましいものは、シアノ基である。

#### 【0049】

前記一般式(I)において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>およびYは、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、またはイオン性親水性基を表す。

#### 【0050】

中でも、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基およびアルコキシカルボニル基が特に好ましい。

#### 【0051】

R<sub>1</sub>~R<sub>6</sub>およびYが表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。

#### 【0052】

$R_1 \sim R_6$  および  $Y$  が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。前記アルキル基は、炭素原子数が 1 ~ 12 のアルキル基が好ましい。前記置換基の例には、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が挙げられる。アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピルおよび4-スルホブチルが挙げられる。

## 【0053】

$R_1 \sim R_6$  および  $Y$  が表すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基および無置換のシクロアルキル基が含まれる。前記シクロアルキル基としては、炭素原子数が 5 ~ 12 のシクロアルキル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が挙げられる。前記シクロアルキル基の例には、シクロヘキシル基が挙げられる。

## 【0054】

$R_1 \sim R_6$  および  $Y$  が表すアラルキル基としては、置換基を有するアラルキル基および無置換のアラルキル基が含まれる。前記アラルキル基としては、炭素原子数が 7 ~ 12 のアラルキル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が挙げられる。前記アラルキル基の例には、ベンジル基、および 2-フェネチル基が挙げられる。

## 【0055】

$R_1 \sim R_6$  および  $Y$  が表すアリール基には、置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が含まれる。前記アリール基としては、炭素原子数が 7 ~ 12 のアリール基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、およびイオン性親水性基が挙げられる。前記アリール基の例には、フェニル、*p*-トリル、*p*-メトキシフェニル、*o*-クロロフェニルおよび *m*- (3-スルホプロピルアミノ) フェニルが挙げられる。

## 【0056】

$R_1 \sim R_6$  および  $Y$  が表すヘテロ環基には、置換基を有するヘテロ環基および無置換のヘテロ環基が含まれる。前記ヘテロ環基としては、5員または6員環のヘ

テロ環基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が挙げられる。前記ヘテロ環基の例には、2-ピリジル基、2-チエニル基および2-フリル基が挙げられる。

## 【0057】

$R_1 \sim R_6$ およびYが表すアルキルアミノ基には、置換基を有するアルキルアミノ基および無置換のアルキルアミノ基が含まれる。前記アルキルアミノ基としては、炭素原子数1～6のアルキルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が挙げられる。前記アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基およびジエチルアミノ基が挙げられる。

## 【0058】

$R_1 \sim R_6$ およびYが表すアルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。前記アルコキシ基としては、炭素原子数が1～12のアルコキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシル基、およびイオン性親水性基が挙げられる。前記アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基および3-カルボキシプロポキシ基が挙げられる。

## 【0059】

$R_1 \sim R_6$ およびYが表すアリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。前記アリールオキシ基としては、炭素原子数が6～12のアリールオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が挙げられる。前記アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基およびo-メトキシフェノキシ基が挙げられる。

## 【0060】

$R_1 \sim R_6$ およびYが表すアミド基には、置換基を有するアミド基および無置換のアミド基が含まれる。前記アミド基としては、炭素原子数が2～12のアミド基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が挙げられる。前記アミド基の例には、アセトアミド基、プロピオンアミド基、ベンズアミド基および3,5-ジスルホベンズアミド基が挙げられる。

## 【0061】

$R_1 \sim R_6$  および  $Y$  が表すアリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基および無置換のアリールアミノ基が含まれる。前記アリールアミノ基としては、炭素原子数が 6 ~ 12 のアリールアミノ基が好ましい。前記置換基の例としては、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が挙げられる。前記アリールアミノ基の例としては、アニリノ基および 2-クロロアニリノ基が挙げられる。

## 【0062】

$R_1 \sim R_6$  および  $Y$  が表すウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素原子数が 1 ~ 12 のウレイド基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基およびアリール基が挙げられる。前記ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3, 3-ジメチルウレイド基および 3-フェニルウレイド基が挙げられる。

## 【0063】

$R_1 \sim R_6$  および  $Y$  が表すスルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基および無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が挙げられる。前記スルファモイルアミノ基の例には、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノが挙げられる。

## 【0064】

$R_1 \sim R_6$  および  $Y$  が表すアルキルチオ基には置換基を有するアルキルチオ基および無置換のアルキルチオ基が含まれる。前記アルキルチオ基としては、炭素原子数が 1 ~ 12 のアルキルチオ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が挙げられる。前記アルキルチオ基の例には、メチルチオ基およびエチルチオ基が挙げられる。

## 【0065】

$R_1 \sim R_6$  および  $Y$  が表すアリールチオ基には、置換基を有するアリールチオ基および無置換のアリールチオ基が含まれる。前記アリールチオ基としては、炭素原子数が 6 ~ 12 のアリールチオ基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、およびイオン性親水性基が挙げられる。前記アリールチオ基の例には、フェニルチオ基および p-トリルチオ基が挙げられる。

## 【0066】

$R_1 \sim R_6$  および  $Y$  が表すアルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が 2 ~ 12 のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が挙げられる。前記アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が挙げられる。

## 【0067】

$R_1 \sim R_6$  および  $Y$  が表すスルホンアミド基には、置換基を有するスルホンアミド基および無置換のスルホンアミド基が含まれる。前記スルホンアミド基としては、炭素原子数が 1 ~ 12 のスルホンアミド基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が挙げられる。前記スルホンアミド基の例には、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、および 3-カルボキシベンゼンスルホンアミドが挙げられる。

## 【0068】

$R_1 \sim R_6$  および  $Y$  が表すカルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が挙げられる。前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が挙げられる。

## 【0069】

$R_1 \sim R_6$  および  $Y$  が表すスルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が挙げられる。前記スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジー(2-ヒドロキシエチル)スルファモイル基が挙げられる。

## 【0070】

$R_1 \sim R_6$  および  $Y$  が表すスルホニル基としては、メタンスルホニル基およびフェニルスルホニル基が含まれる。

## 【0071】

$R_1 \sim R_6$  および  $Y$  が表すアルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコ

キシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～12のアルコキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が挙げられる。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が挙げられる。

## 【0072】

$R_1 \sim R_6$ およびYが表すヘテロ環オキシ基には、置換基を有するヘテロ環オキシ基および無置換のヘテロ環オキシ基が含まれる。前記ヘテロ環オキシ基としては、5員または6員環のヘテロ環を有するヘテロ環オキシ基が好ましい。前記置換基の例には、ヒドロキシル基、およびイオン性親水性基が挙げられる。前記ヘテロ環オキシ基の例には、2-テトラヒドロピラニルオキシ基が挙げられる。

## 【0073】

$R_1 \sim R_6$ およびYが表すアゾ基には、置換基を有するアゾ基および無置換のアゾ基が含まれる。前記アゾ基の例には、p-ニトロフェニルアゾ基が含まれる。

## 【0074】

$R_1 \sim R_6$ およびYが表すアシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基および無置換のアシルオキシ基が含まれる。前記アシルオキシ基としては、炭素原子数1～12のアシルオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が挙げられる。前記アシルオキシ基の例には、アセトキシ基およびベンゾイルオキシ基が挙げられる。

## 【0075】

$R_1 \sim R_6$ およびYが表すカルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基および無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が挙げられる。前記カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が挙げられる。

## 【0076】

$R_1 \sim R_6$ およびYが表すシリルオキシ基には、置換基を有するシリルオキシ基および無置換のシリルオキシ基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が挙げられる。前記シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ基が挙げら

れる。

## 【0077】

$R_1 \sim R_6$  および  $Y$  が表すアリールオキシカルボニル基には、置換基を有するアリールオキシカルボニル基および無置換のアリールオキシカルボニル基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が 7 ～ 12 のアリールオキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が挙げられる。前記アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が挙げられる。

## 【0078】

$R_1 \sim R_6$  および  $Y$  が表すアリールオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基および無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が 7 ～ 12 のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が挙げられる。前記アリールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が挙げられる。

## 【0079】

$R_1 \sim R_6$  および  $Y$  が表すイミド基には、置換基を有するイミド基および無置換のイミド基が含まれる。前記イミド基の例には、N-フタルイミド基およびN-スクシンイミド基が挙げられる。

## 【0080】

$R_1 \sim R_6$  および  $Y$  が表すヘテロ環チオ基には、置換基を有するヘテロ環チオ基および無置換のヘテロ環チオ基が含まれる。前記ヘテロ環チオ基としては、5員または6員環のヘテロ環を有することが好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が挙げられる。前記ヘテロ環チオ基の例には、2-ピリジルチオ基が挙げられる。

## 【0081】

$R_1 \sim R_6$  および  $Y$  が表すスルフィニル基には、置換基を有するスルフィニル基および無置換のスルフィニル基が含まれる。前記スルフィニル基の例には、フェニルスルフィニルが挙げられる。

## 【0082】

$R_1 \sim R_6$  および  $Y$  が表すホスホリル基には、置換基を有するホスホリル基および無置換のホスホリル基が含まれる。前記ホスホリル基の例には、フェノキシホスホリル基およびフェニルホスホリル基が挙げられる。

## 【0083】

$R_1 \sim R_6$  および  $Y$  が表すアシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。前記アシル基としては、炭素原子数が 1 ~ 12 のアシル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が挙げられる。前記アシル基の例には、アセチル基およびベンゾイル基が挙げられる。

## 【0084】

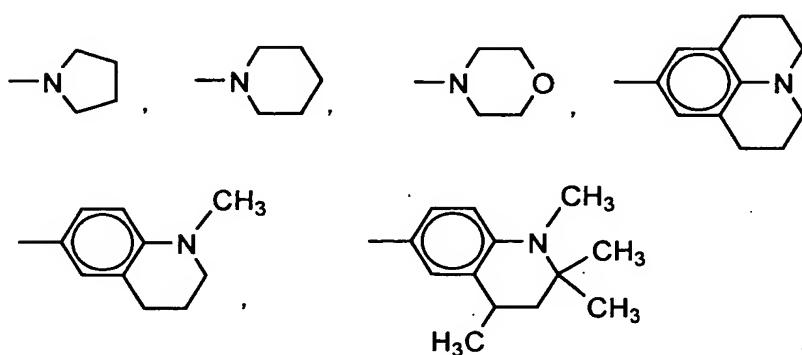
$R_1 \sim R_6$  および  $Y$  が表すイオン性親水性基には、カルボキシル基、スルホ基、および 4 級アンモニウム基が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基およびスルホ基が好ましく、特にスルホ基が好ましい。カルボキシル基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン（例、ナトリウムイオン、カリウムイオン）および有機カチオン（例、テトラメチルグアニジニウムイオン）が挙げられる。

## 【0085】

前記一般式 (I) において、 $R_1$  と  $R_2$ 、 $R_3$  と  $R_1$ 、 $R_5$  と  $R_2$  の各々は、環を形成してもよい。環を形成する場合の好ましい例を以下に示す。

## 【0086】

## 【化2】



## 【0087】

前記一般式(I)において、Aは、5～8員環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす(以下、Aで表される環を「環A」という場合がある)。環Aは飽和環であっても不飽和結合を有していてもよい。前記非金属原子群は、窒素原子、酸素原子、イオウ原子および炭素原子から選ばれる1種または2種以上を組み合わせた群が好ましく、炭素原子のみからなるのが特に好ましい。

## 【0088】

環Aとしては、例えばベンゼン環、シクロヘキサン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ピリジン環、ピペラジン環、オキサン環、チアン環等が挙げられ、これらの環のうち更に置換基を有することが可能な基は、上記置換基R<sub>1</sub>～R<sub>6</sub>、Y及びZ<sub>1</sub>～Z<sub>2</sub>で例示したような基で更に置換されていてもよい。

## 【0089】

環Aを形成している非金属原子群のうち少なくとも3つは、ピラゾール環のN原子、Z<sub>1</sub>およびZ<sub>2</sub>で各々置換され、ピラゾール環のN原子で置換された原子はZ<sub>1</sub>およびZ<sub>2</sub>で置換された原子の双方に隣接する。

## 【0090】

環Aとしては、ベンゼン環が、好ましくはピラゾール環のN原子、Z<sub>1</sub>およびZ<sub>2</sub>以外にピラゾール環のN原子に対して4位がイオン性親水性基(前述の置換基で置換されていてもよい)で置換されたベンゼン環が特に好ましい。

## 【0091】

前記一般式(I)において、Z<sub>1</sub>およびZ<sub>2</sub>はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホ

スホリル基、アシル基、またはイオン性親水性基を表す。

## 【0092】

中でも、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基およびイオン性親水性基が好ましく、特にハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基が好ましく、ハロゲン原子が最も好ましい。

## 【0093】

$Z_1$ および $Z_2$ が表す各基については、 $R_1$ ～ $R_6$ およびYが表す各基とそれぞれ同義であり好ましい範囲も同様である。

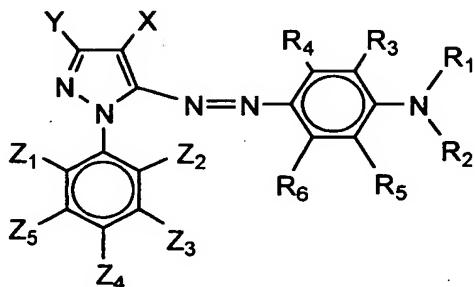
## 【0094】

前記一般式(I)で表されるアゾ染料の中でも、下記一般式(II)で表される構造のアゾ染料が好ましい。以下に本発明の一般式(II)で表されるアゾ染料について詳しく述べる。

一般式(II)

## 【0095】

## 【化3】



## 【0096】

前記一般式(II)において、X、Y、 $Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ は、前記一般式(I)中のX、Y、 $Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ と同義であり、好ましいX、Y、 $Z_1$ 、 $Z_2$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ の例も同じである。

## 【0097】

前記一般式 (II) において、 $Z_3$ 、 $Z_4$  および  $Z_5$  はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、またはイオン性親水性基を表す。

## 【0098】

中でも、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基およびイオン性親水性基が特に好ましい。

## 【0099】

$Z_3$ 、 $Z_4$  および  $Z_5$  の具体例は、前記一般式 (I) 中の置換基  $R_1$ ～ $R_6$  および  $Y$  で前述した基を挙げることができる。

## 【0100】

$Z_3$  および  $Z_5$  の更に好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基であり、その中でも特に水素原子が好ましい。

## 【0101】

$Z_4$  の更に好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、シアノ基、アルコキシ基、アミド基、ウレイド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基およびイオン性親水性基が特に好ましく、その中でも特に水素原子、アルキル基、イオン性親水性基が好ましく、最も好ましいのはイオン性親水性基である。

## 【0102】

本発明一般式 (II) で表されるアゾ染料として特に好ましい置換基として、 $X$

は、シアノ基、炭素数1～12のアルキルスルホニル基、炭素数6～18のアリールスルホニル基が好ましく、特に好ましいものは、シアノ基である。Yは水素原子、アルキル基、アリール基であり、その中でも特に水素原子が好ましい。R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>はアルキル基（イオン性親水性基を置換基として有していてもよい）、またはアリール基（イオン性親水性基を置換基として有していてもよい）である。R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>およびR<sub>5</sub>は水素原子、R<sub>6</sub>はアミド基である（イオン性親水性基を置換基として有していてもよい）。Z<sub>1</sub>およびZ<sub>2</sub>は、ハロゲン原子、またはアルキル基である。Z<sub>3</sub>およびZ<sub>5</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基であり、その中でも特に水素原子である。Z<sub>4</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基およびイオン性親水性基であり、その中でも特にイオン性親水性基が好ましい。

## 【0103】

尚、前記一般式（II）で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

## 【0104】

ただし、前記一般式（I）においては、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、X、Y、Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>およびAのうち少なくとも1つ、前記一般式（II）においては、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、X、Y、Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>、Z<sub>3</sub>、Z<sub>4</sub>、およびZ<sub>5</sub>のうち少なくとも1つがイオン性親水性基を表すか、イオン性親水性基を置換基として有する。前記一般式（I）および前記一般式（II）で表されるアゾ染料は、分子内に少なくとも1つのイオン性親水性基を有しているので、水性媒体中に対する溶解性または分散性が良好となる。R<sub>1</sub>～R<sub>6</sub>、X、YおよびZ<sub>1</sub>～Z<sub>5</sub>の置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基および4級アンモニウムが挙げられる。中でも、スルホ基およびカルボキシル基が好ましく、スルホ基が特に好ましい。カルボキシル基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アルカリ金属イオン（例、ナトリウムイオン、カリウムイオン）および有機カチオン（例、テトラメチルグアニジニウムイオン）

が挙げられる。

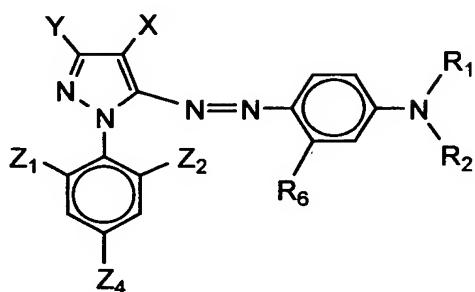
## 【0105】

前記一般式 (II) で表されるアゾ染料は、下記一般式 (III) で表される構造であるのがさらに好ましい。

一般式 (III)

## 【0106】

【化4】



## 【0107】

前記一般式 (III) 中、X、Y、Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>、Z<sub>4</sub>、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>6</sub>は、一般式 (II) 中のX、Y、Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>、Z<sub>4</sub>、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>6</sub>と各々同義であり、好ましい例も同様である。

## 【0108】

前記一般式 (III) で表されるアゾ染料の中でも、特に好ましい置換基の組み合わせとしては、Xはシアノ基、炭素数1～12のアルキルスルホニル基、炭素数6～18のアリールスルホニル基であり、特に好ましいものは、シアノ基である。Yは水素原子、アルキル基、アリール基でありその中でも特に水素原子である。R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>はアルキル基（イオン性親水性基を置換基として有していてもよい）、またはアリール基（イオン性親水性基を置換基として有していてもよい）である。R<sub>6</sub>はアミド基（イオン性親水性基を置換基として有していてもよい）である。Z<sub>1</sub>およびZ<sub>2</sub>は、ハロゲン原子、またはアルキル基である。Z<sub>4</sub>は、水素原子、ハロゲン原子、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルコキシカルボニル基およびイオン性親水性基であり、その中でも特にイオン性親水性基が好ましい。

【0109】

尚、前記一般式 (III) で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも1つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

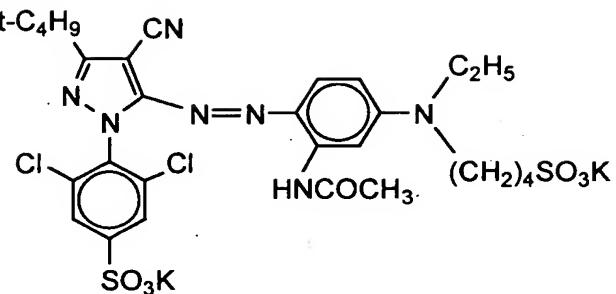
【0110】

前記一般式 (I)、前記一般式 (II) で表されるアゾ染料の具体例（例示化合物101～143）を以下に示すが、本発明に用いられるアゾ染料は、下記の例に限定されるものではない。

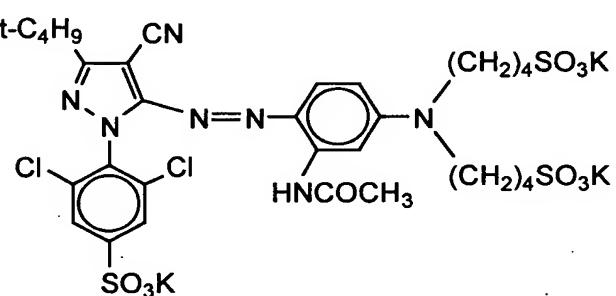
【0111】

【化5】

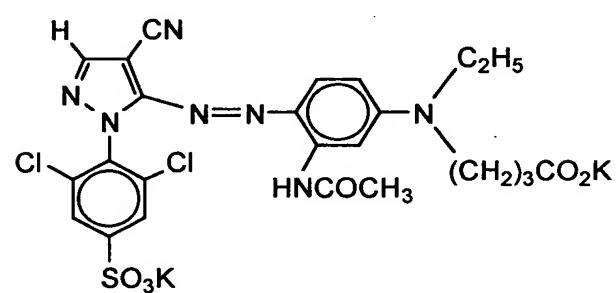
(101)



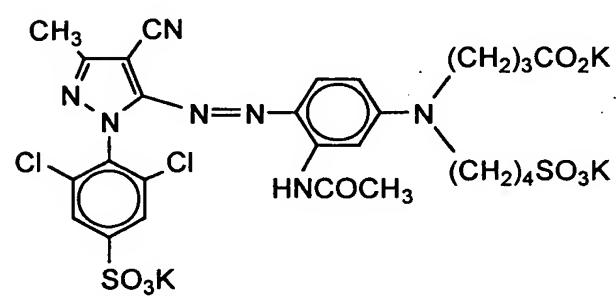
(102)



(103)



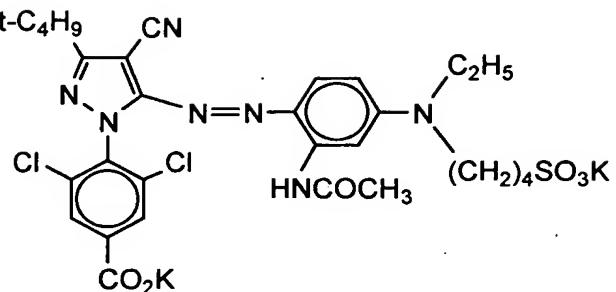
(104)



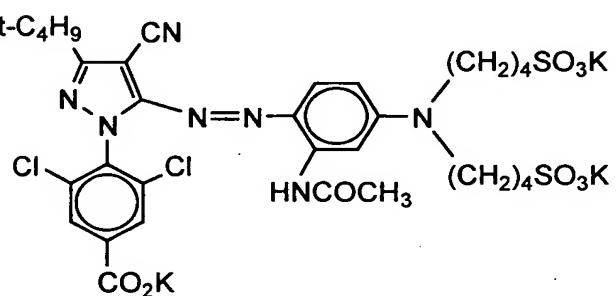
【0112】

【化6】

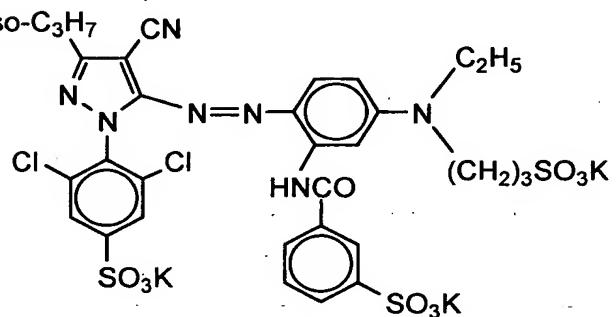
(105)



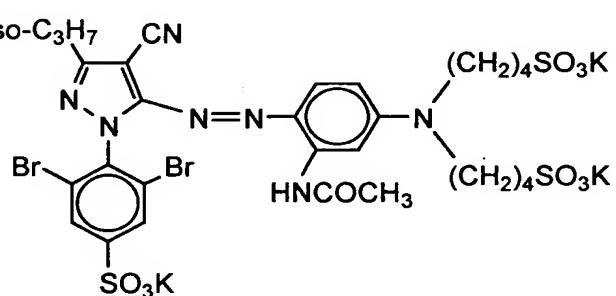
(106)



(107)



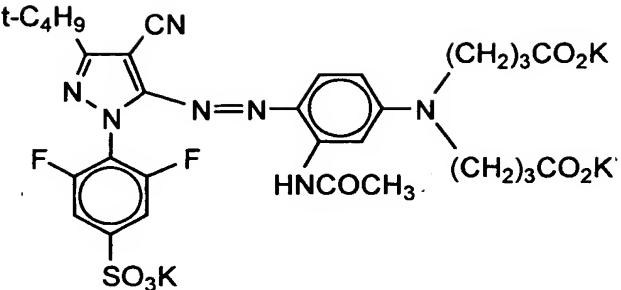
(108)



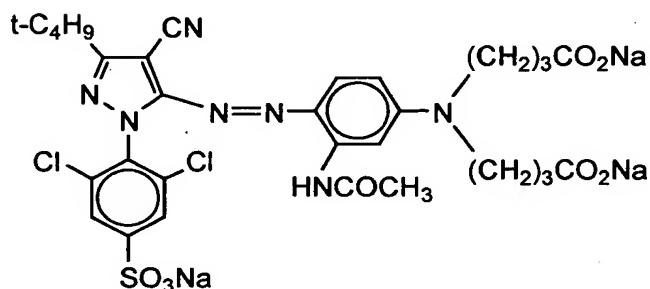
【0113】

【化7】

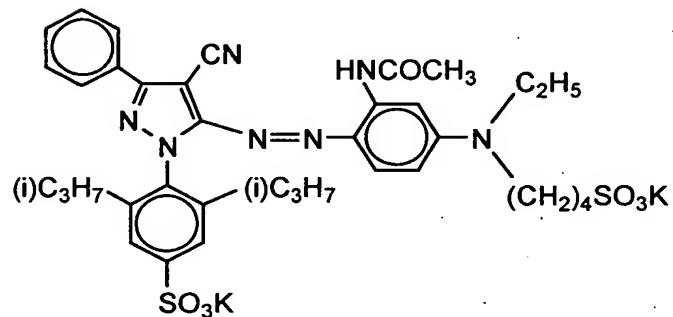
(109)



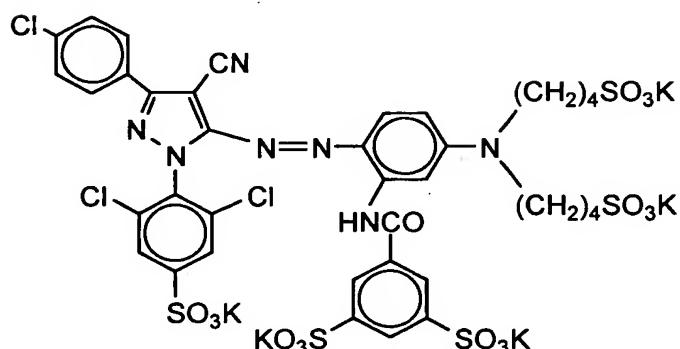
(110)



(111)



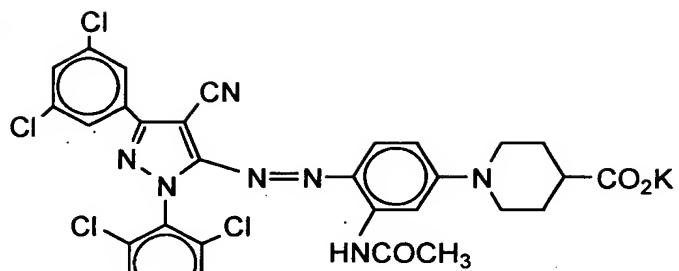
(112)



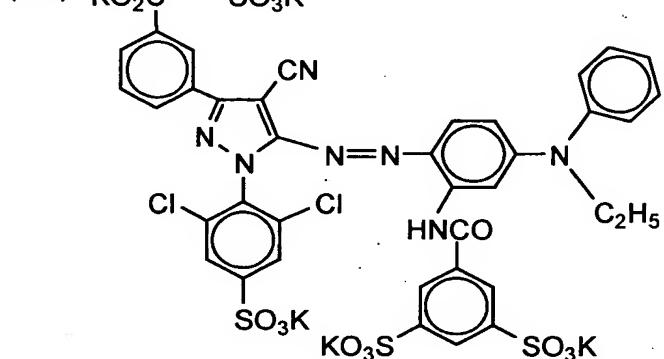
【0114】

【化8】

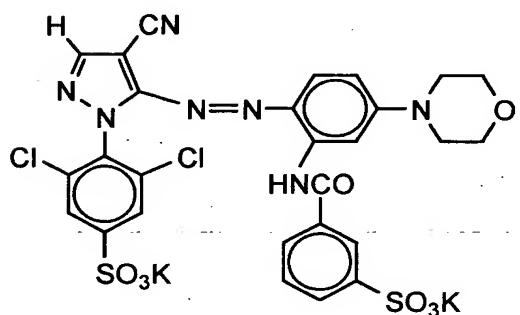
(113)



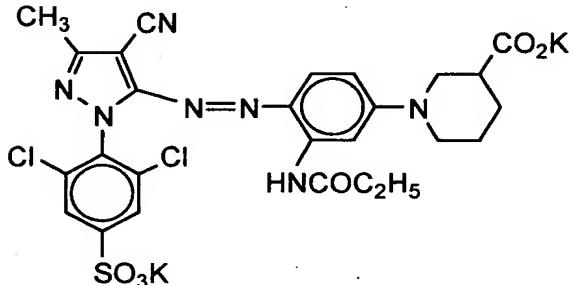
(114)



(115)



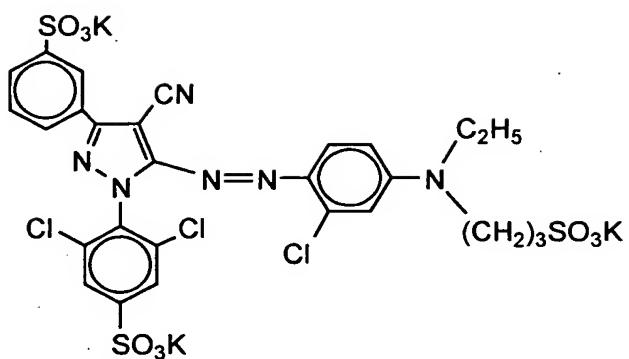
(116)



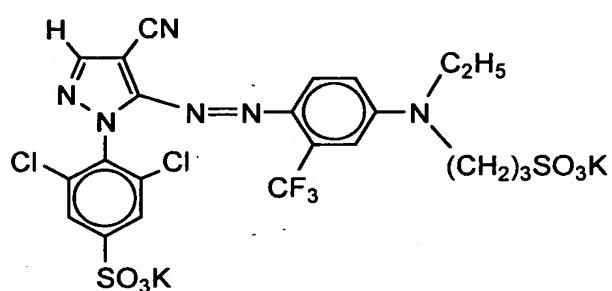
【0115】

【化9】

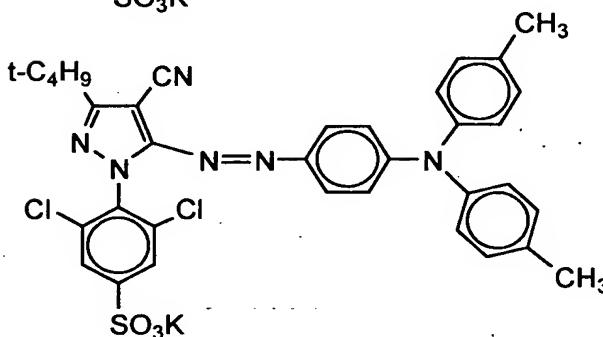
(117)



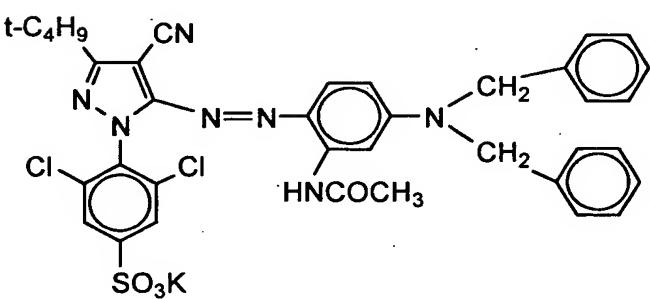
(118)



(119)



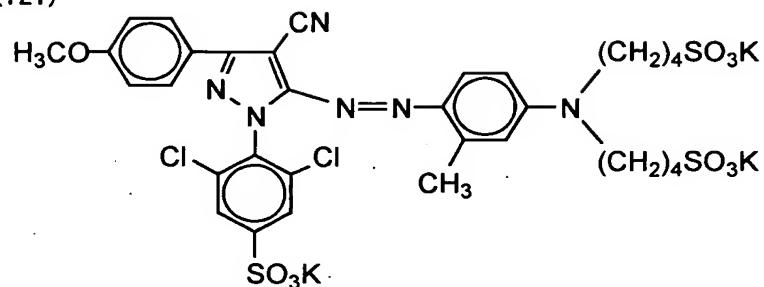
(120)



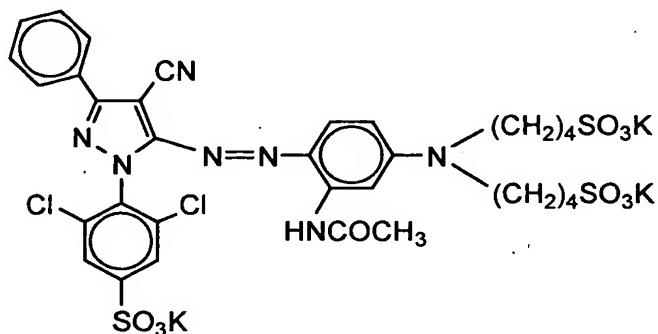
【0116】

【化10】

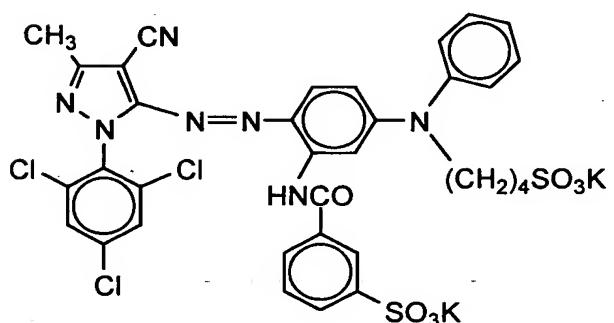
(121)



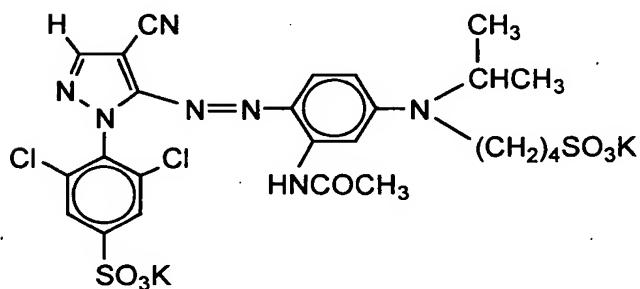
(122)



(123)



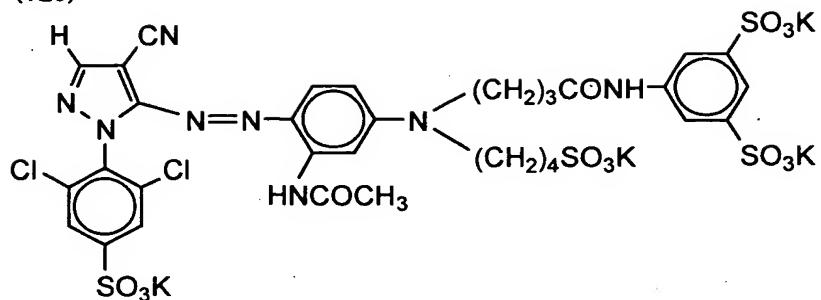
(124)



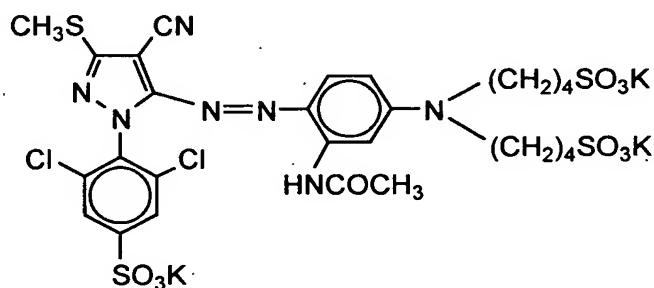
【0117】

【化11】

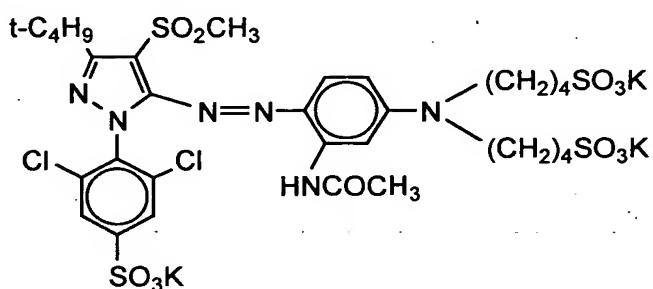
(125)



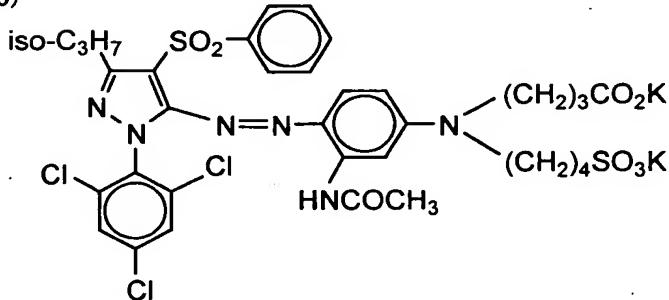
(126)



(127)



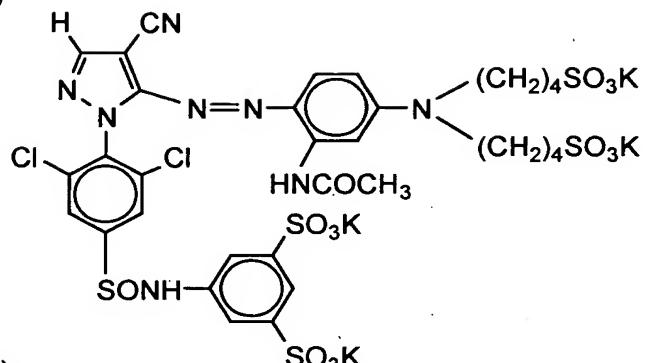
(128)



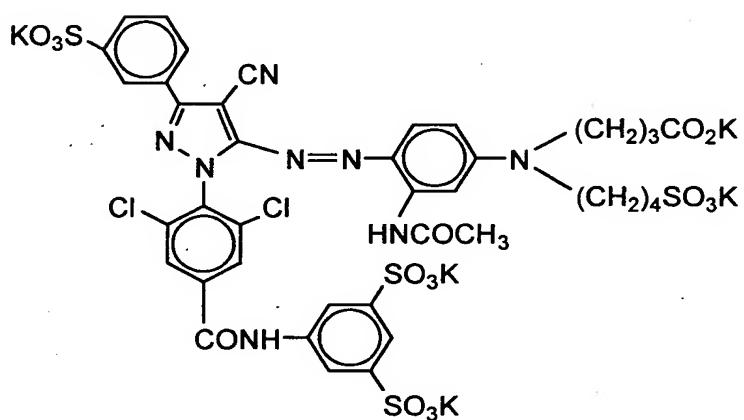
【0118】

【化12】

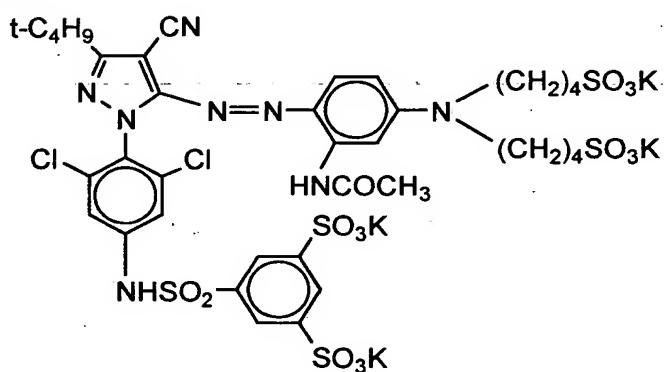
(129)



(130)



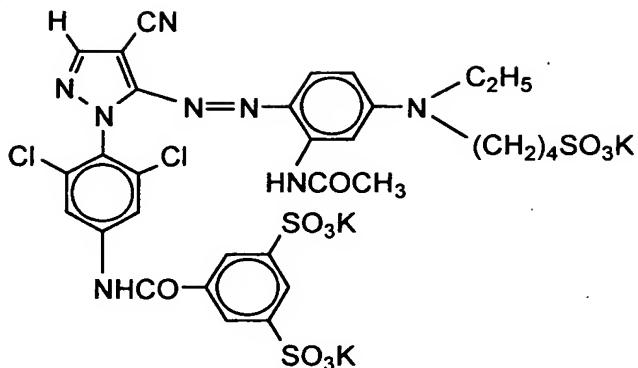
(131)



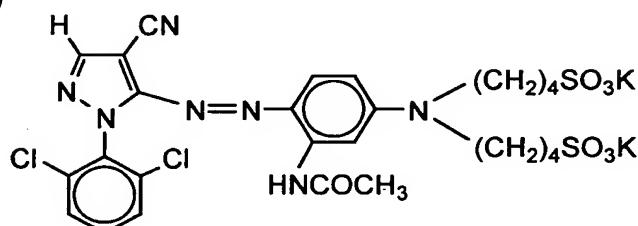
【0119】

【化13】

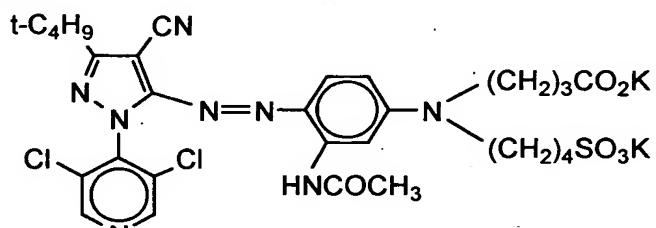
(132)



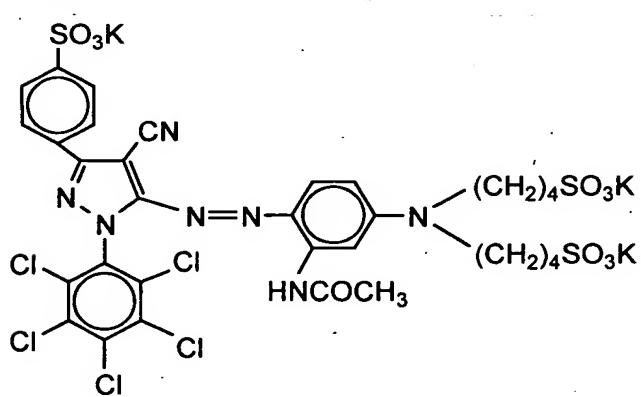
(133)



(134)



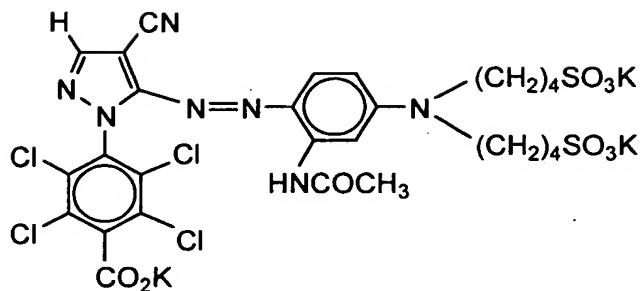
(135)



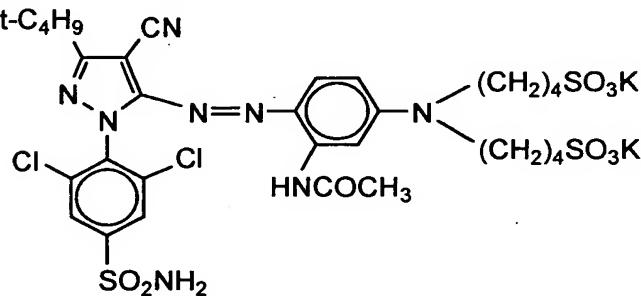
【0120】

【化14】

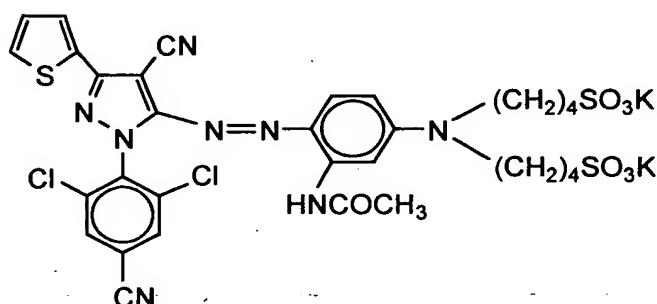
(136)



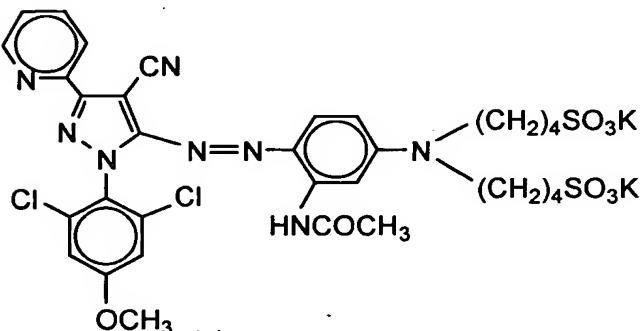
(137)



(138)



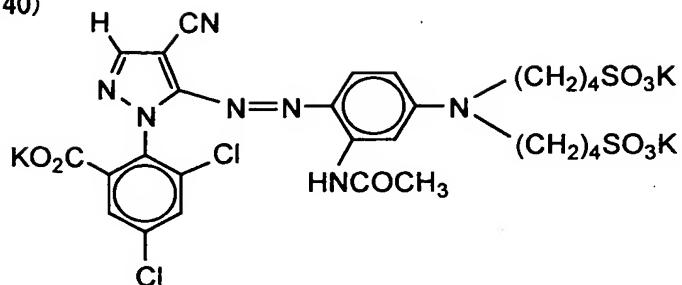
(139)



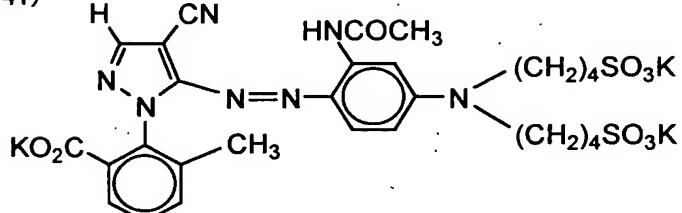
【0121】

## 【化15】

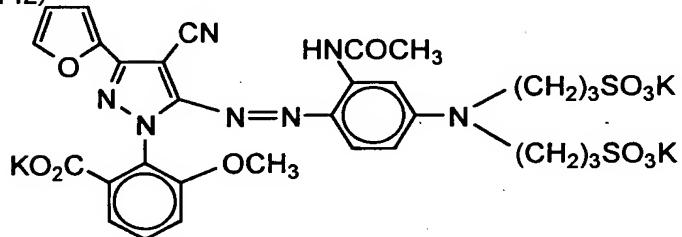
(140)



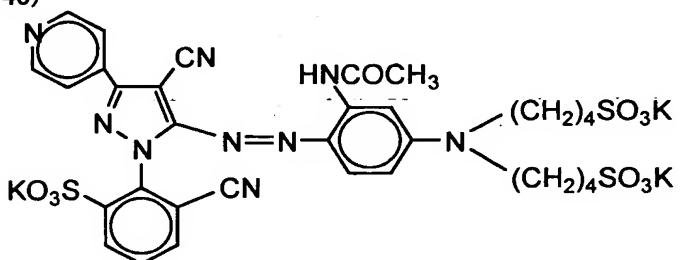
(141)



(142)



(143)



## 【0122】

本発明に用いられる油溶性染料については、水に対する溶解度は特に限定しない。

以下に限定されるものではないが、油溶性染料の好ましい具体例としては、例えば、C.I.ソルベント・ブラック3,7,27,29及び34；C.I.ソルベント・イエロー14,16,19,29,30,56,82,93及び162；C.I.ソルベント・レッド1,3,8,18,24,27,43,49,51,72,73,109,122,132及び218；C.I.ソルベント・バイオレット3；C.I.ソルベ

ント・ブルー2,11,25,35,38,67及び70; C.I.ソルベント・グリーン3及び7; 並びにC.I.ソルベント・オレンジ2等が挙げられる。これらの中で特に好ましいものは、Nubian Black PC-0850、Oil Black HBB、Oil Yellow 129、Oil Yellow 105、Oil Pink 312、Oil Red 5B、Oil Scarlet 308、Vali Fast Blue 2606、Oil Blue BOS (オリエント化学(株) 製)、Aizen Spilon Blue GNH (保土ヶ谷化学(株) 製)、Neopen Yellow 075、Neopen Mazenta SE1378、Neopen Blue 808、Neopen Blue FF4012、Neopen Cyan FF4238 (BASF社製) 等である。

## 【0123】

また、本発明においては、水非混和性有機溶媒に溶解する範囲で分散染料を用いることもできる。その好ましい具体例としては、C.I.ディスパースイエロー-5, 42, 54, 64, 79, 82, 83, 93, 99, 100, 119, 122, 124, 126, 160, 184:1, 186, 198, 199, 201, 204, 224及び237; C.I.ディスパーズオレンジ13, 29, 31:1, 33, 49, 54, 55, 66, 73, 118, 119及び163; C.I.ディスパーズレッド54, 60, 72, 73, 86, 88, 91, 92, 93, 111, 126, 127, 134, 135, 143, 145, 152, 153, 154, 159, 164, 167:1, 177, 181, 204, 206, 207, 221, 239, 240, 258, 277, 278, 283, 311, 323, 343, 348, 356及び362; C.I.ディスパーズバイオレット33; C.I.ディスパーズブルー-56, 60, 73, 87, 113, 128, 143, 148, 154, 158, 165, 165:1, 165:2, 176, 183, 185, 197, 198, 201, 214, 224, 225, 257, 266, 267, 287, 354, 358, 365及び368; 並びにC.I.ディスパーズグリーン6:1及び9等が挙げられる。

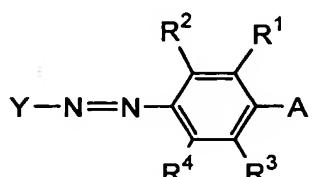
## 【0124】

特に好ましい油溶性染料として、下記式(1)および(2)で表わされるアゾ、およびアゾメチン染料を挙げることができる。式(2)の染料は、写真材料において酸化によりカプラー及び現像主薬から生成する染料として知られている。

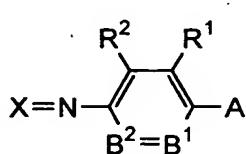
## 【0125】

## 【化16】

式(1)



式(2)



## 【0126】

式(1)、(2)において、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、アリールアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホリル基、アシル基、カルボキシル基又はスルホ基を表す。Aは $-NR^5R^6$ またはヒドロキシ基を表わし、 $R^5$ および $R^6$ はそれぞれ独立に水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表わす。Aは $-NR^5R^6$ であることが好ましい。 $R^5$ と $R^6$ とは、互いに結合して環を形成してもよい。 $B^1$ は $=C(R^3)$ または $=N-$ を表わし、 $B^2$ は $-C(R^4)$ または $-N=$ を表わす。 $B^1$ 、 $B^2$ が同時には $-N=$ とならない場合が好ましく、 $B^1$ が $=C(R^3)$ 、 $B^2$ が $-C(R^4)$ となる場合がさらに好ましい。 $R^1$ と $R^5$ 、 $R^3$ と $R^6$ とは、及び/又は、 $R^1$ と $R^2$ とは、互いに結合して芳香族環又は複素環を形成してもよい。Xはカラー写真カプラーの残基、Yは不飽和複素環基を表わす。

## 【0127】

$R^5$ および $R^6$ はそれぞれ独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基であることが好ましく、水素原子、アルキル基または置換アルキル基、アリール基、置換アリール基であることがさらに好ましく、水素原子、炭素原子数が1~18のアルキル基または炭素原子数が1~18の置換アルキル基であることが最も好ましい。

$R^2$ は上記置換基のうち、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミド基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基であることが好ましい。

## 【0128】

本明細書において、脂肪族基はアルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基および置換アラルキル基を意味する。

脂肪族基は分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は1～20であることが好ましく、1～18であることがさらに好ましい。アラルキル基および置換アラルキル基のアリール部分はフェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。

置換アルキル基、置換アルケニル基、置換アルキニル基および置換アラルキル基のアルキル部分の置換基の例には、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>で挙げた置換基を挙げることができる。

置換アラルキル基のアリール部分の置換基の例は、下記置換アリール基の置換基の例と同様である。

#### 【0129】

本明細書において、芳香族基はアリール基および置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。

置換アリール基のアリール部分は、上記アリール基と同様である。

置換アリール基の置換基の例には、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>で挙げた置換基を挙げることができる。

#### 【0130】

式(1)においてYで表される不飽和複素環基は、5員または6員の不飽和複素環が好ましい。複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。複素環のヘテロ原子の例には、N、O、およびSを挙げることができる。飽和複素環の例には、ピロリジン環、モルホリン環が挙げられる。不飽和複素環の例には、ピラゾール環、イミダゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、チアジアゾール環、チオフェン環、ベンゾチアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ピリミジン環、ピリジン環、およびキノリン環が挙げられる。

複素環基は上記R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>で挙げた置換基を有していてもよい。

【0131】

式(2)においてXで表わされるカプラーは以下のカプラーが好ましい。

イエローカプラー:米国特許3,933,501号、同4,022,620号、同4,326,024号、同4,401,752号、同4,248,961号、特公昭58-10739号、英国特許1,425,020号、同1,476,760号、米国特許3,973,968号、同4,314,023号、同4,511,649号、欧州特許249,473A号、同502,424A号の式(I),(II)で表わされるカプラー、同513,496A号の式(1),(2)で表わされるカプラー(特に18頁のY-28)、同568,037A号のクレーム1の式(I)で表わされるカプラー、米国特許5,066,576号のカラム1の45~55行の一般式(I)で表わされるカプラー、特開平4-274425号の段落0008の一般式(I)で表わされるカプラー、欧州特許498,381A1号の40頁のクレーム1に記載のカプラー(特に18頁のD-35)、同447,969A1号の4頁の式(Y)で表わされるカプラー(特に、Y-1(17頁),Y-54(41頁))、米国特許4,476,219号のカラム7の36~58行の式(II)~(IV)で表わされるカプラー(特にII-17,19(カラム17),II-24(カラム19))。

【0132】

マゼンタカプラー:米国特許4,310,619号、同4,351,897号、欧州特許73,636号、米国特許3,061,432号、同3,725,067号、リサーチ・ディスクロージャーNo.2420(1984年6月)、同No.24230(1984年6月)、特開昭60-33552号、同60-43659号、同61-72238号、同60-35730号、同55-118034号、同60-185951号、米国特許4,500,630号、同4,540,654号、同4,556,630号、国際公開W088/04795号、特開平3-39737号(L-57(11頁右下),L-68(12頁右下),L-77(13頁右下)、欧州特許456,257号の[A-4]-63(134頁),[A-4]-73,-75(139頁)、同486,965号のM-4,-6(26頁),M-7(27頁)、同571,959A号のM-45(19頁)、特開平5-204106号の(M-1)(6頁)、同4-362631号の段落0237のM-22、米国特許3,061,432号、同3,725,067号。

【0133】

シアンカプラー:米国特許4,052,212号、同4,146,396号、同4,228,233号、同4,296,200号、欧州特許73,636号、特開平4-204843のCX-1,3,4,5,11,12,14,15(14~16頁);特開平4-43345のC-7,10(35頁),34,35(37頁),(I-1),(I-17)(42~43頁);特開平6-67385の請求項1の一般式(Ia)または(Ib)で表わされるカプラー。

【0134】

その他、特開昭62-215272号(91頁)、特開平2-33144号(3頁、30頁)、EP355,660 A(4頁、5頁、45頁、47頁)記載のカプラーも有用である。

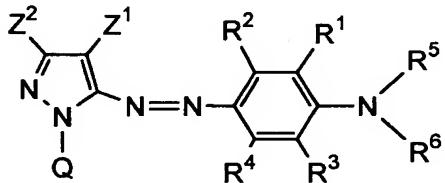
## 【0135】

式(1)で表される染料のうち、マゼンタ染料としては下記式(3)で表わされる染料が特に好ましく用いられる。

## 式(3)

## 【0136】

## 【化17】



## 【0137】

式中、Z<sup>1</sup>はハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.20以上の電子吸引性基を表す。Z<sup>1</sup>は $\sigma_p$ 値が0.30以上1.0以下の電子吸引性基であるのが好ましい。好ましい具体的な置換基については後述する電子吸引性置換基を挙げができるが、中でも、炭素数2~12のアシル基、炭素数2~12のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1~12のアルキルスルホニル基、炭素数6~18のアリールスルホニル基、炭素数1~12のカルバモイル基及び炭素数1~12のハロゲン化アルキル基が好ましい。特に好ましいものは、シアノ基、炭素数1~12のアルキルスルホニル基、炭素数6~18のアリールスルホニル基であり、最も好ましいものはシアノ基である。

R<sup>1</sup>~R<sup>6</sup>は式(1)と同義である。Z<sup>2</sup>は水素原子、脂肪族基、もしくは芳香族基を表す。Qは水素原子、脂肪族基、芳香族基もしくは複素環基を表す。中でもQは5~8員環を形成するのに必要な非金属原子群からなる基が好ましい。その中でも特に芳香族基、複素環基が好ましい。前記5~8員環は置換されていてもよいし、飽和環であっても不飽和結合を有してもよい。好ましい非金属原子としては、窒素原子、酸素原子、イオウ原子または炭素原子が挙げられる。そ

のような環構造の具体例としては、例えばベンゼン環、シクロヘキサン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環、シクロヘキセン環、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、イミダゾール環、ベンゾイミダゾール環、オキサゾール環、ベンゾオキサゾール環、オキサン環、スルホラン環およびチアン環等が挙げられ、これらの環が更に置換基を有する場合、該置換基としては、上記置換基  $R^1$  乃至  $R^4$  で例示した基が挙げられる。

式(3)で表される好ましい染料構造に関しては、特願2000-80733号に記載がある。

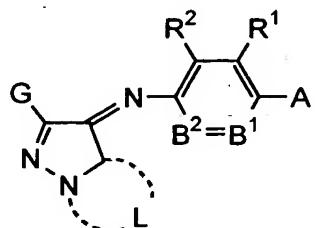
【0138】

式(2)で表される染料のうち、マゼンタ染料としては下記式(4)で表わされる染料が特に好ましく用いられる。

式(4)

【0139】

【化18】



【0140】

式中Gは水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、エステル基、アミノ基、カルバモイル基、スルホニル基、スルファモイル基、ウレイド基、ウレタン基、アシル基、アミド基、またはスルホンアミド基を表す。また  $R^1$ 、 $R^2$ 、A、B<sup>1</sup>およびB<sup>2</sup>は式(2)と同義であり、それらの好ましい範囲も同じである。Lは脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、エステル基、アミノ基、カルバモイル基、ス

ルホニル基、スルファモイル基、ウレイド基、ウレタン基、アシル基、アミド基、またはスルホンアミド基の少なくとも1つで置換されていてもよい5員または6員の含窒素複素環を形成する原子群を表わし、この複素環はさらに別の環と縮合環を形成してもよい。

## 【0141】

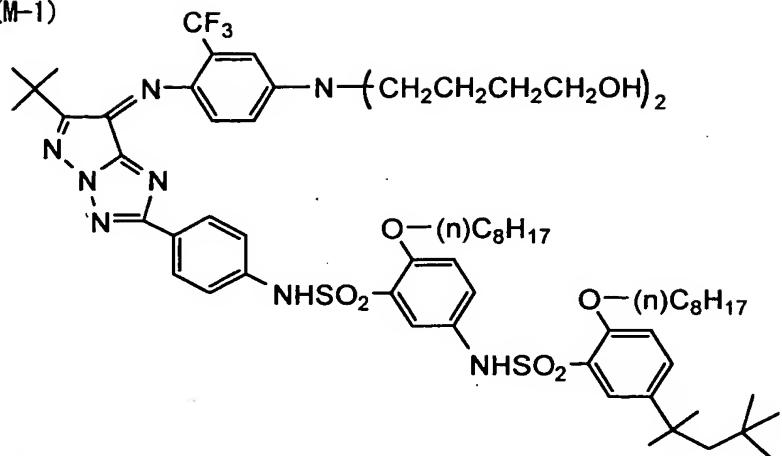
式(4)で表わされる化合物のうち、Aは $-NR^5R^6$ が好ましく、Lは5員の含窒素複素環を形成するのが好ましい。5員の含窒素複素環の例にはイミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環が挙げられる。

以下に式(1)および(2)で表わされるマゼンタ染料の例を挙げるが、これらは、本発明を詳しく説明するためのものであって、これらにより本発明は限定されない。

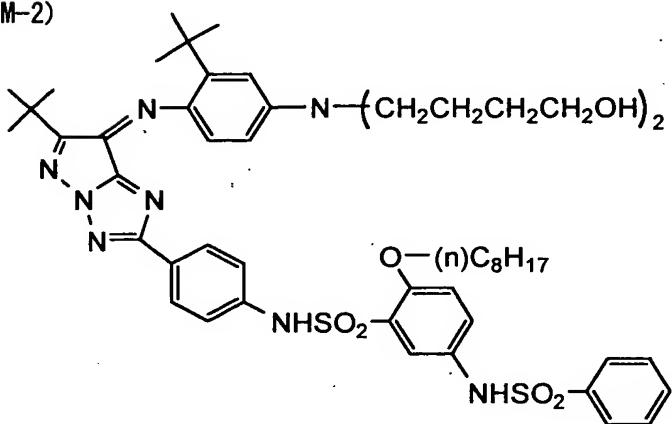
## 【0142】

【化 1 9】

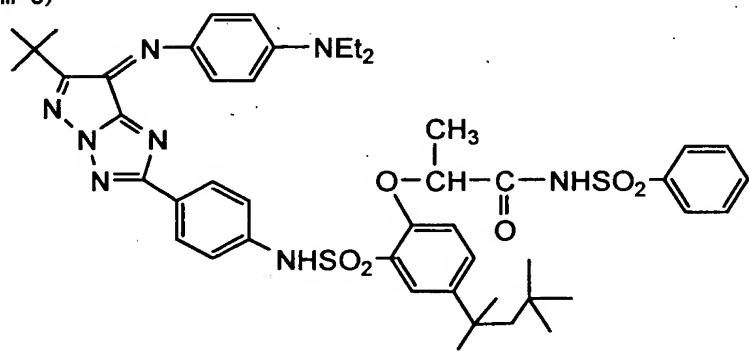
(M-1)



(M-2)



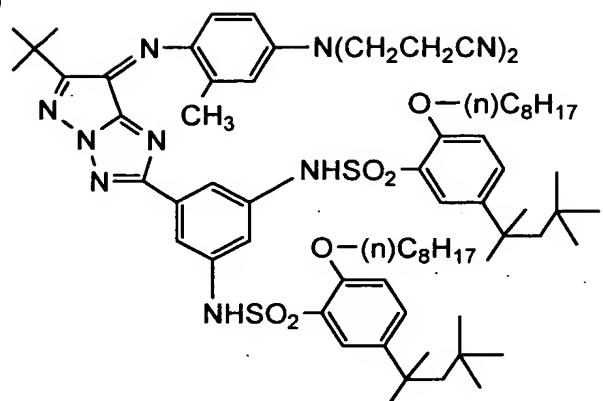
(M-3)



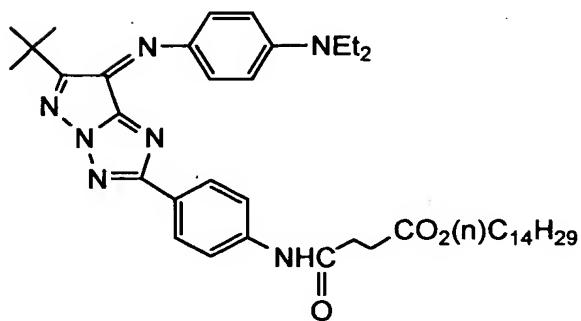
[0 1 4 3]

【化20】

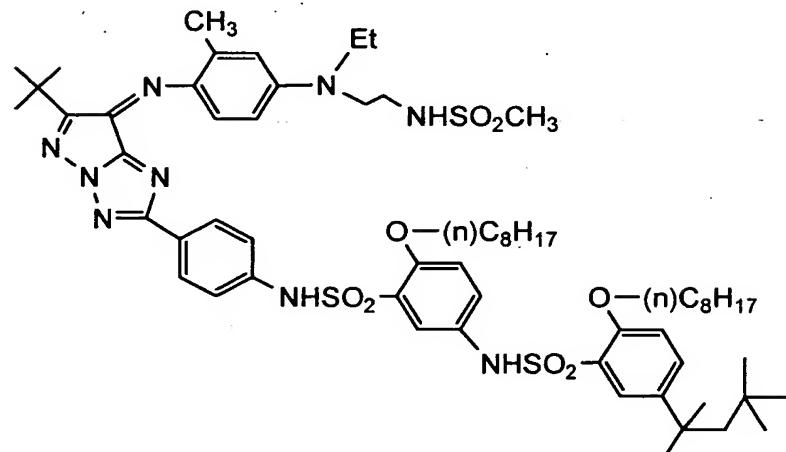
(M-4)



(M-5)



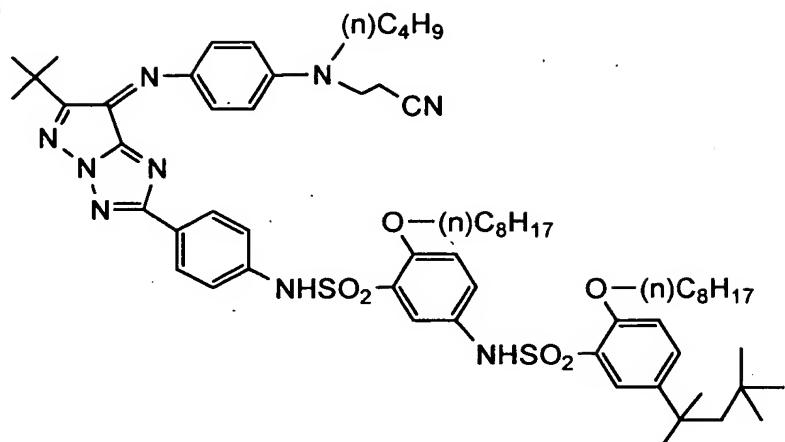
(M-6)



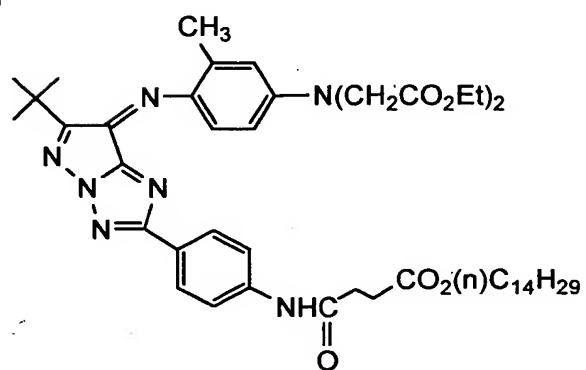
【0144】

【化21】

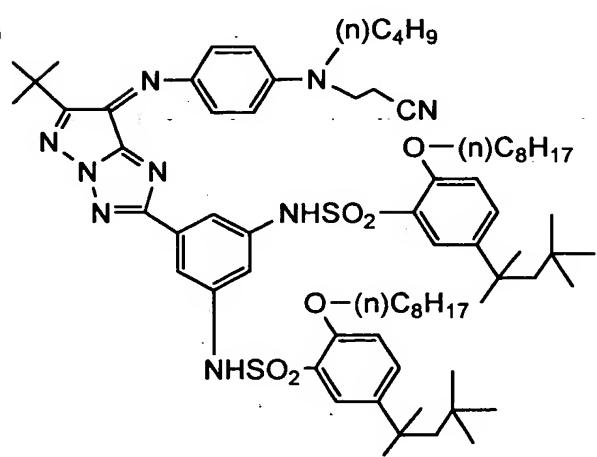
(M-7)



(M-8)



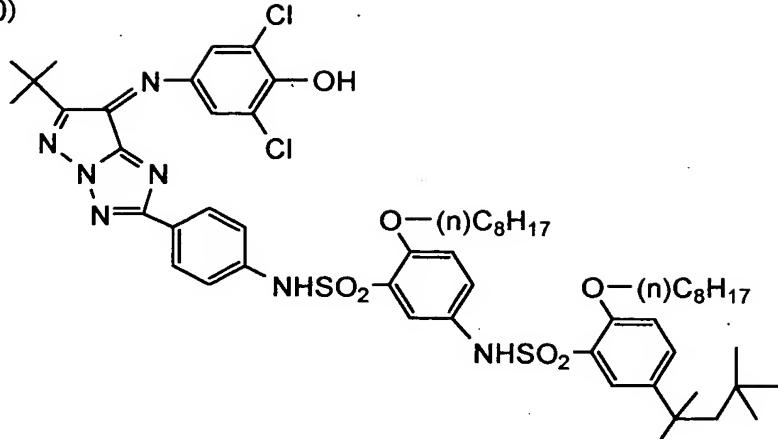
(M-9)



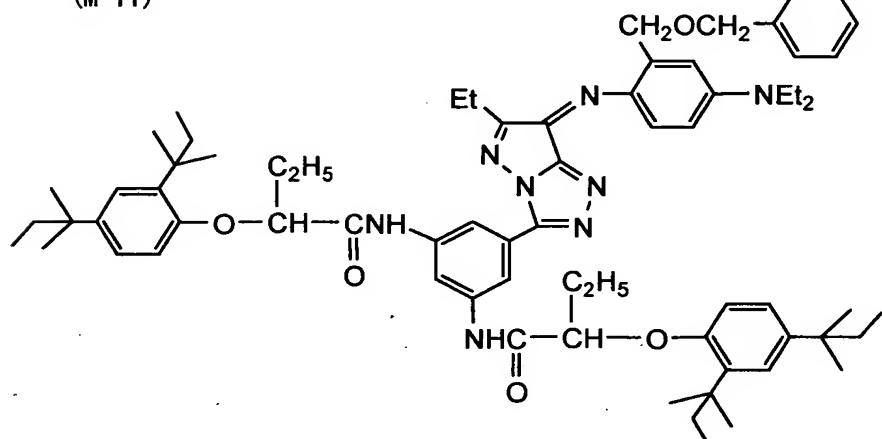
【0145】

【化22】

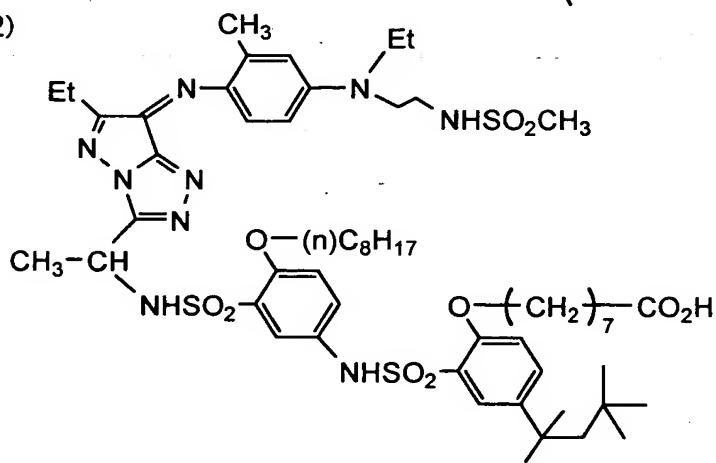
(M-10)



(M-11)

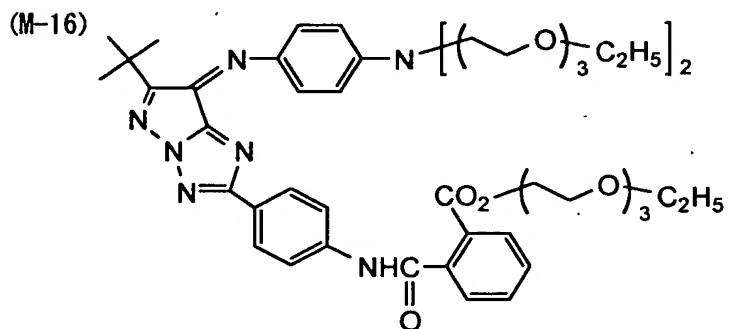
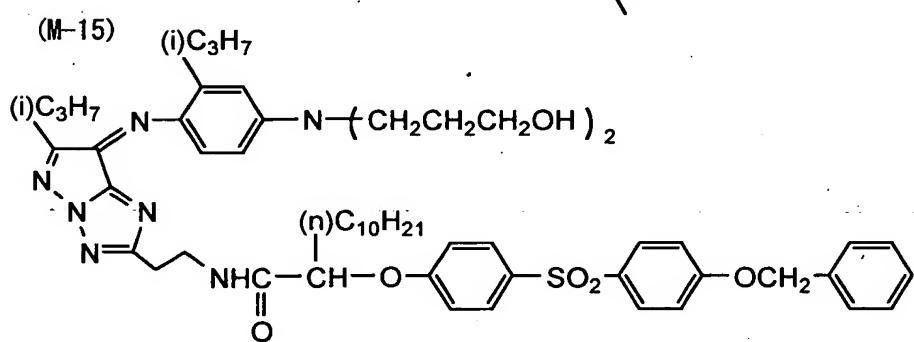
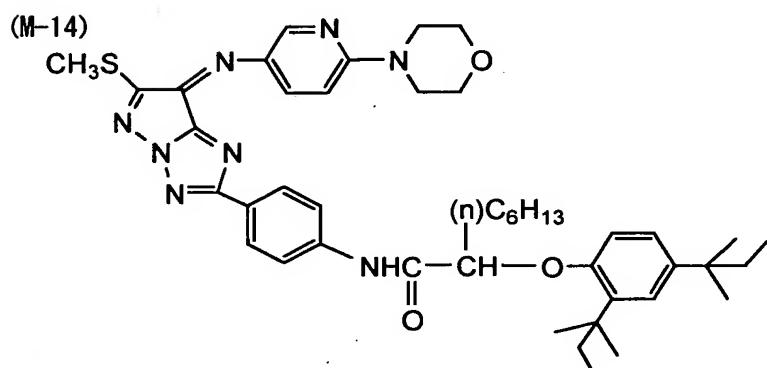
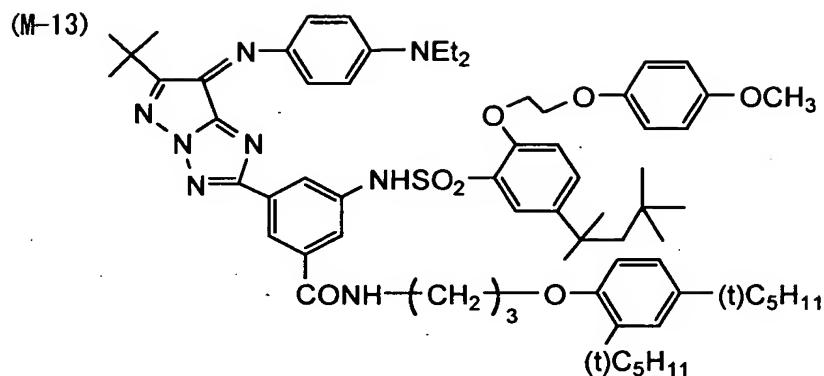


(M-12)



【0146】

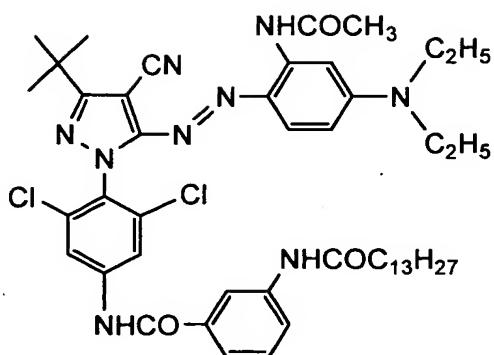
【化23】



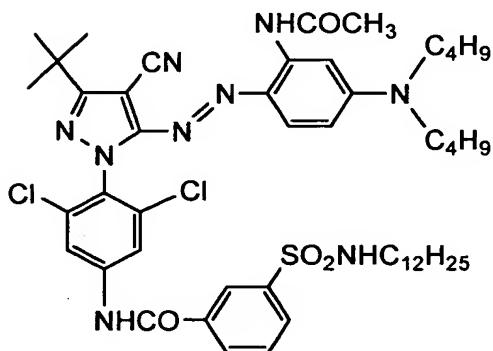
【0147】

【化24】

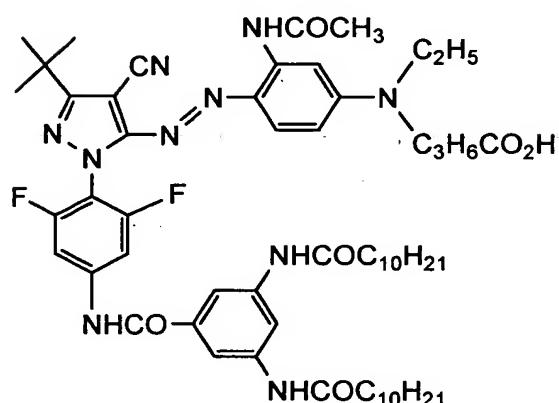
M-17



M-18



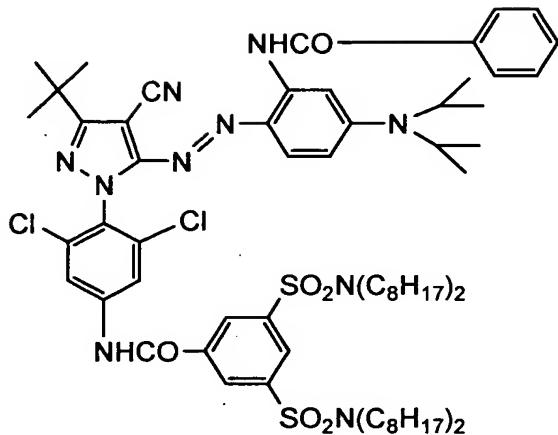
M-19



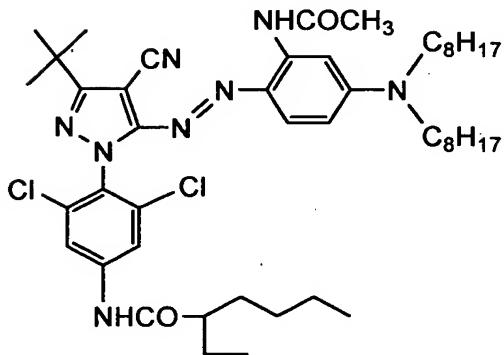
【0148】

【化 25】

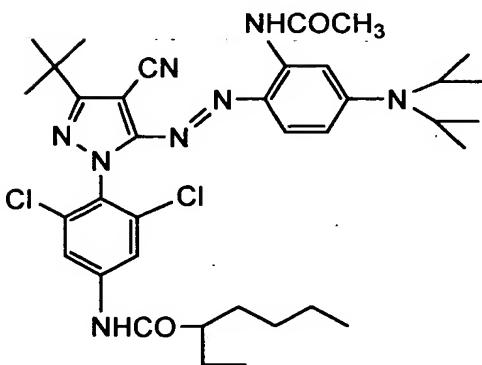
M-20



M-21



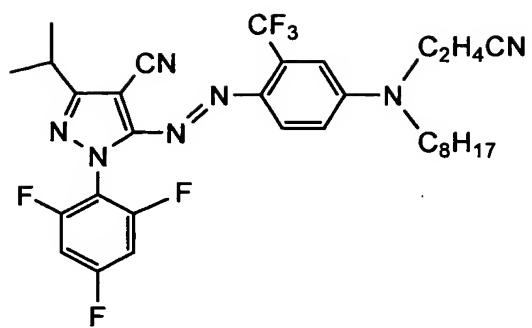
M-22



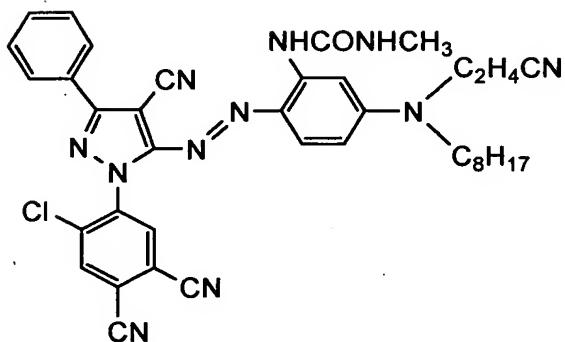
【0 1 4 9】

【化26】

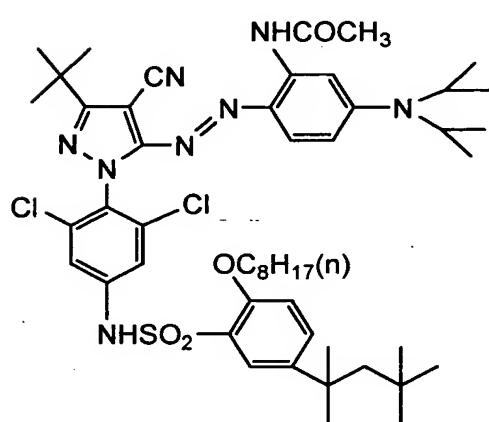
M-23



M-24



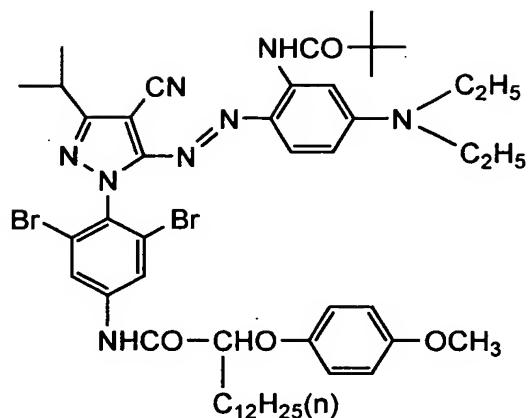
M-25



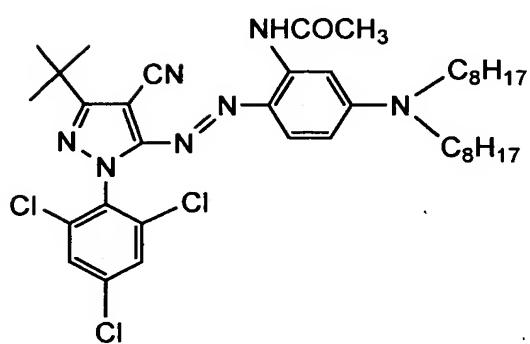
【0150】

【化27】

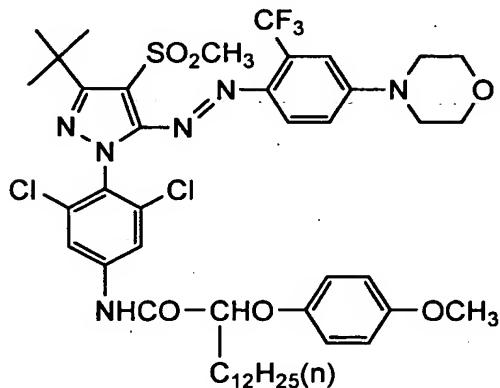
M-26



M-27



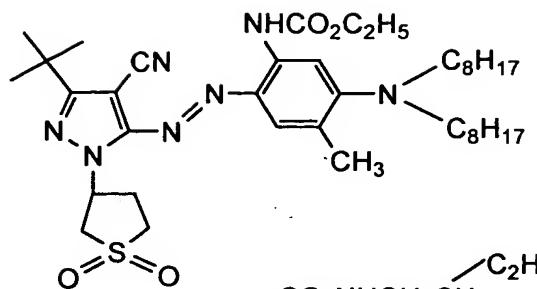
M-28



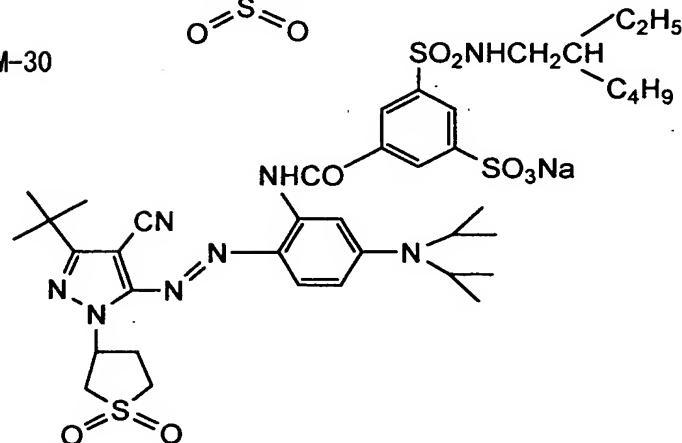
【0.151】

【化28】

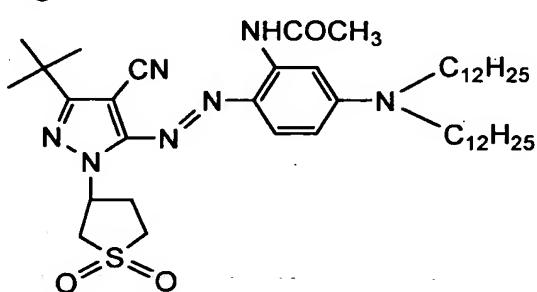
M-29



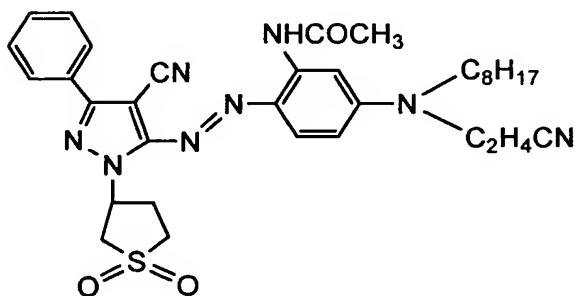
M-30



M-31



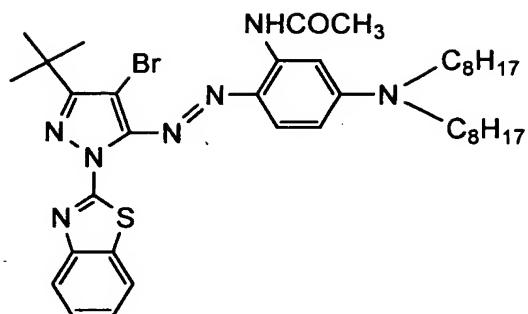
M-32



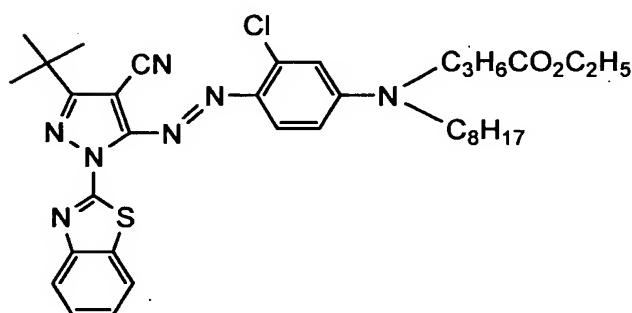
【0152】

【化29】

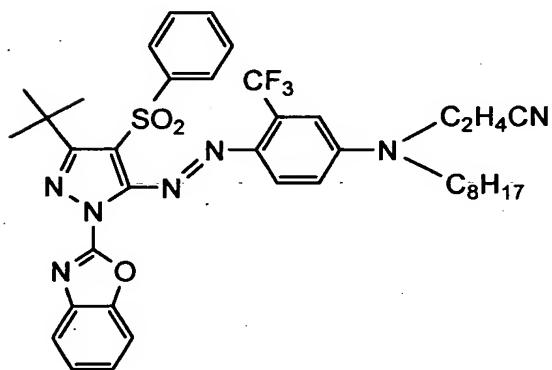
M-33



M-34



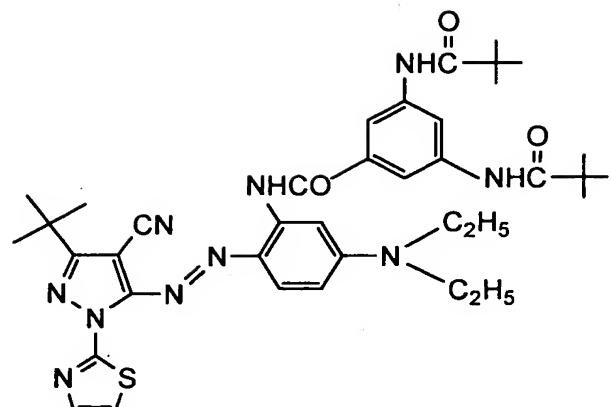
M-35



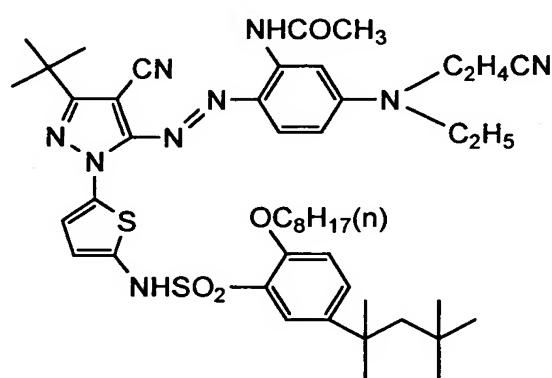
【0153】

【化30】

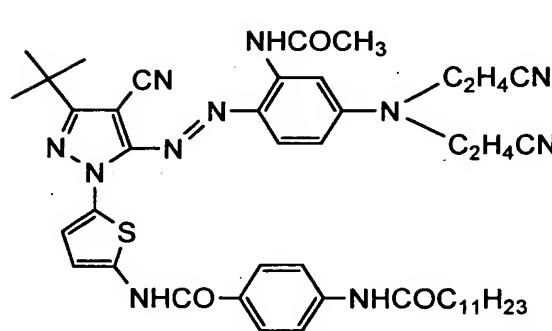
M-36



M-37



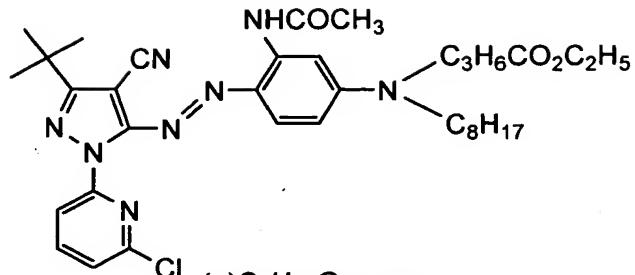
M-38



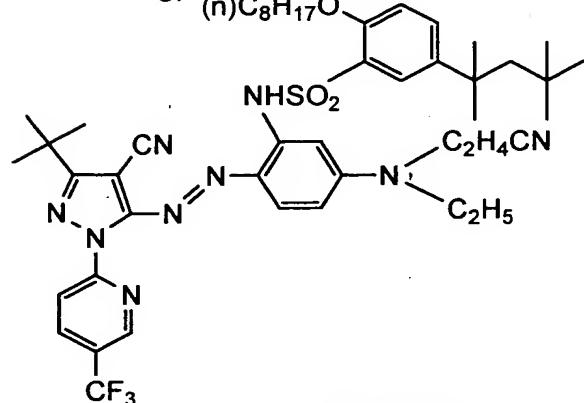
【0154】

【化 3 1】

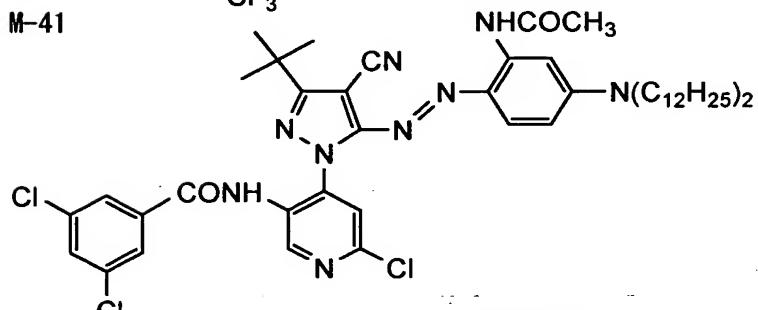
M-39



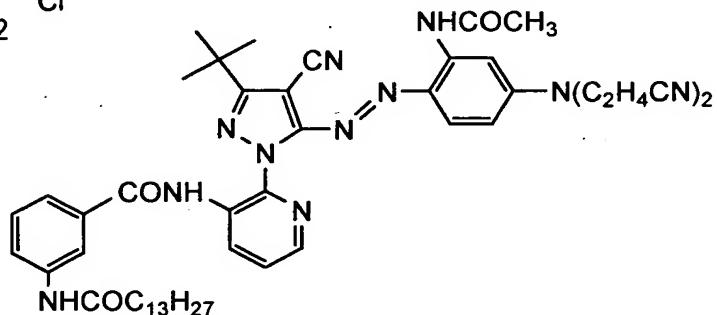
M-40



M-41



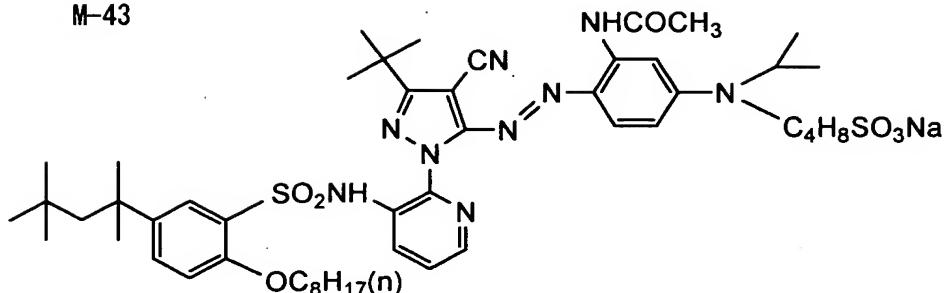
M-42



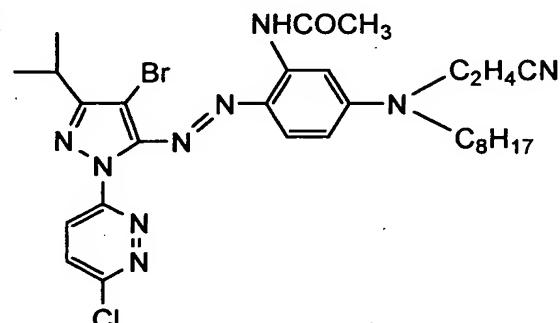
〔0155〕

【化32】

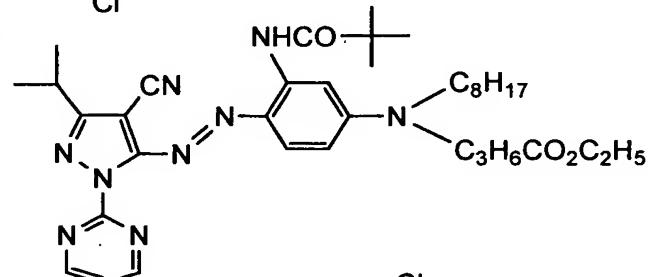
M-43



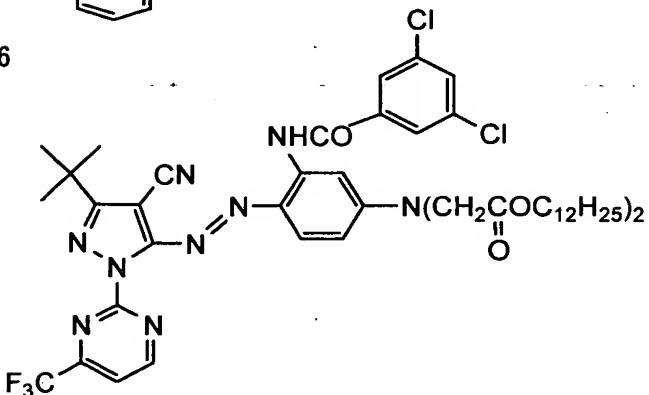
M-44



M-45



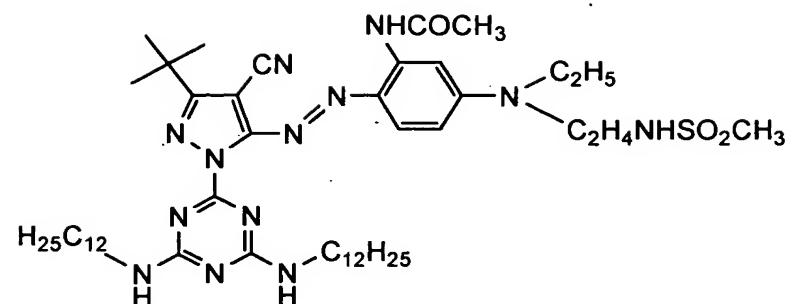
M-46



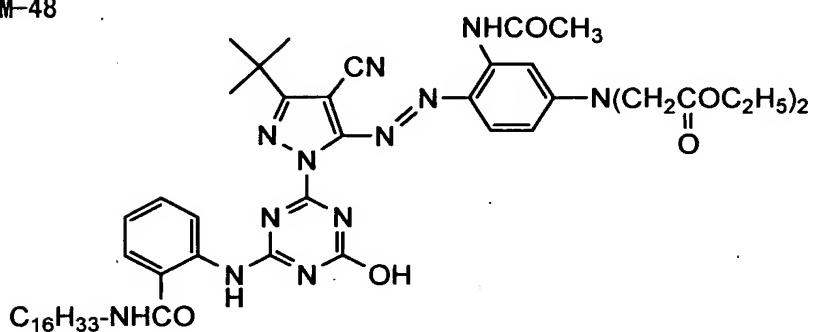
【0156】

### 【化 3 3】

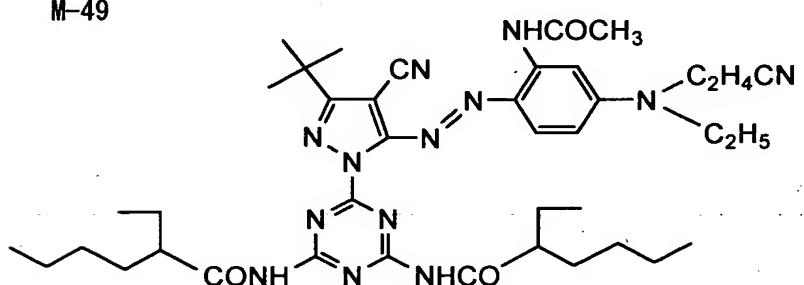
M-47



M-48



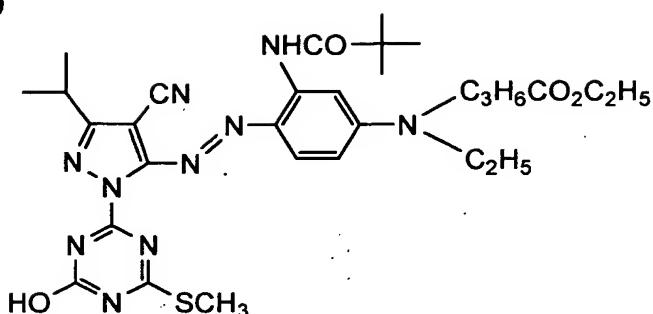
M-49



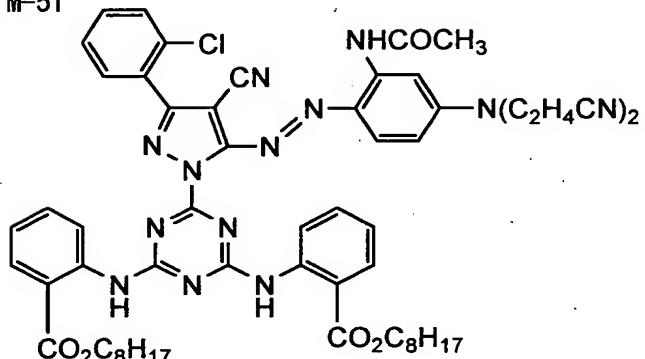
【0157】

【化34】

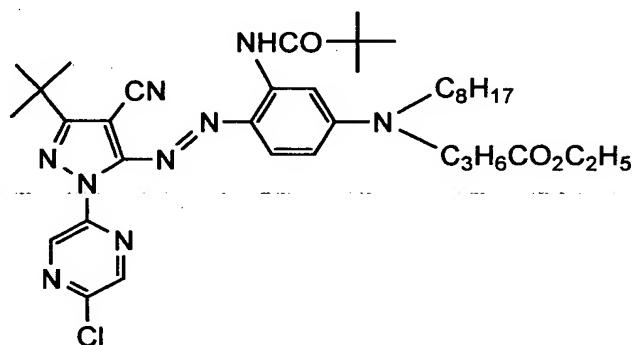
M-50



M-51



M-52



【0158】

本発明の化合物例は、このほか特願平11-365187号明細書、特開2001-181549号公報、特願2000-80733号明細書に記載されているが、これらに限定されるものではない。

【0159】

本発明の式(3)で表わされる染料は例えば特願2000-80733号、特開昭55-161856号に記載された方法を参考にして合成することができる。

本発明の式(4)で表わされる染料は例えば特開平4-126772号、特公平7-94180号公報及び特願平11-365187号に記載された方法を参考にして合成することができる。

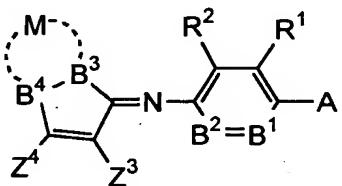
## 【0160】

式(2)で表される染料のうち、シアン染料としては下記式(5)で表わされるピロロトリアゾールアゾメチン染料は特に好ましく用いられる。

## 式(5)

## 【0161】

## 【化35】



## 【0162】

式(5)中、A、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、B<sup>1</sup>およびB<sup>2</sup>は一般式(2)と同義であり、それらの好ましい範囲も同じである。Z<sup>3</sup>およびZ<sup>4</sup>は各々独立に式(4)におけるGと同義である。Z<sup>3</sup>とZ<sup>4</sup>は互いに結合して、環構造を形成してもよい。Mは、式(5)の5員環に縮合した1, 2, 4-トリアゾール環を形成できる原子団であって、縮合部の2つの原子B<sup>3</sup>、B<sup>4</sup>はいずれか一方が窒素原子、他方が炭素原子である。

## 【0163】

更に、前記式(5)で表わされるピロロトリアゾールアゾメチン化合物のZ<sup>3</sup>がハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値0.30以上の電子吸引性基であるものは、吸収がシャープであり、より好ましい。さらには、Z<sup>3</sup>はハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値0.45以上の電子吸引性基が好ましく、ハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値0.60以上の電子吸引性基が最も好ましい。そして、Z<sup>3</sup>およびZ<sup>4</sup>のハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値の和が0.70以上のものはシアン色として優れた色相を呈し、更に好ましい。

## 【0164】

尚、本発明の式(5)で表わされるピロロトリアゾールアゾメチン化合物は、シアン染料として用いる方が好ましいが、置換基の変更でマゼンタ染料として用いることもできる。

## 【0165】

ここで、本明細書中で用いられるハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値について説明する。ハメット則はベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために、1935年にL. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には $\sigma_p$ 値と $\sigma_m$ 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編、「Lange's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(Mc Graw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96~103頁、1979年(南光堂)に詳しい。なお、本発明において各置換基をハメットの置換基定数 $\sigma_p$ により限定したり、説明したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に包まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。本発明の一般式(1)~(5)で表される化合物はベンゼン誘導体ではないが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なく $\sigma_p$ 値を使用する。また、ハメットの置換基定数については、特開2001-181457号公報に説明があり、本発明の $\sigma_p$ 値も、その中で定めるものと同一である。

以下、本発明においては、 $\sigma_p$ 値をこのような意味で使用する。

## 【0166】

ハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.60以上の電子吸引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基(例えばメタンスルホニル基、アリールスルホニル基(例えばベンゼンスルホニル基)を例として挙げることができる。

ハメット $\sigma_p$ 値が0.45以上の電子吸引性基としては、上記に加えアシル基(例えばアセチル基)、アルコキシカルボニル基(例えばドデシルオキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(例えば、m-クロロフェノキシカルボ

ニル)、アルキルスルフィニル基(例えば、n-プロピルスルフィニル)、アリールスルフィニル基(例えばフェニルスルフィニル)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル、N,N-ジメチルスルファモイル)、ハロゲン化アルキル基(例えば、トリフロロメチル)を挙げることができる。

ハメット置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.30以上の電子吸引性基としては、上記に加え、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル、N,N-ジブチルカルバモイル)、ハロゲン化アルコキシ基(例えば、トリフロロメチルオキシ)、ハロゲン化アリールオキシ基(例えば、ペンタフロロフェニルオキシ)、スルホニルオキシ基(例えばメチルスルホニルオキシ基)、ハロゲン化アルキルチオ基(例えば、ジフロロメチルチオ)、2つ以上の $\sigma_p$ 値が0.15以上の電子吸引性基で置換されたアリール基(例えば、2,4-ジニトロフェニル、ペンタクロロフェニル)、および複素環(例えば、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル)を挙げることができる。

#### 【0167】

$\sigma_p$ 値が0.20以上の電子吸引性基の具体例としては、上記に加え、ハロゲン原子などが挙げられる。

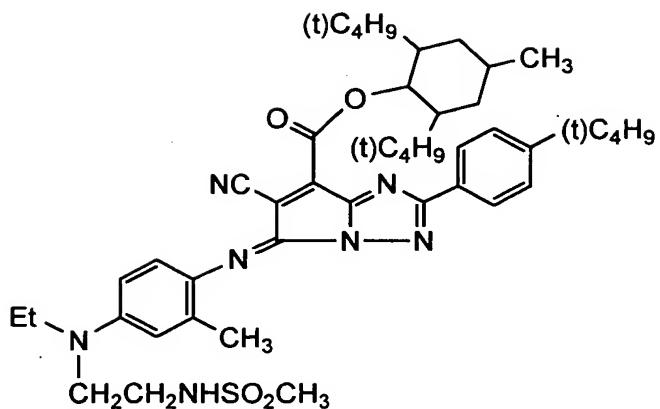
#### 【0168】

本発明に用いられるシアン染料の具体例をあげるが、これらは、本発明を詳しく説明するためのものであって、これらにより本発明は限定されない。

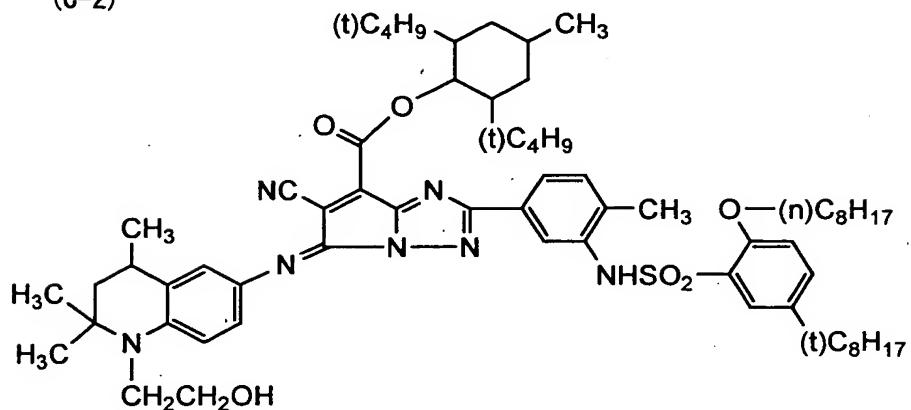
#### 【0169】

【化36】

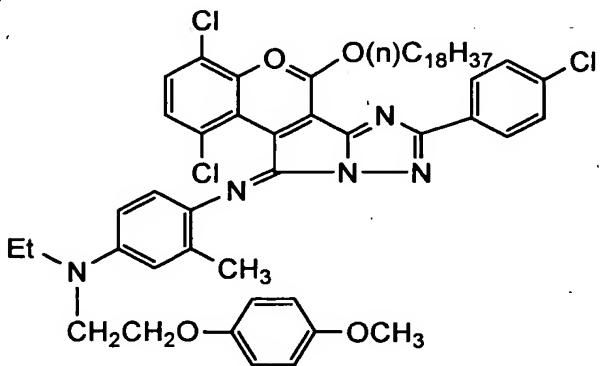
(C-1)



(C-2)



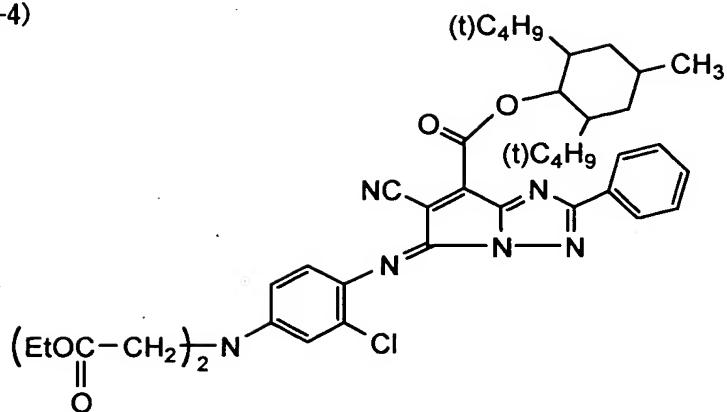
(C-3)



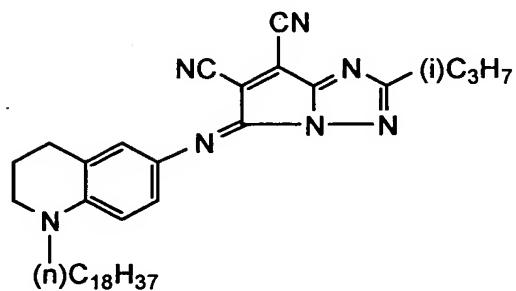
【0170】

【化37】

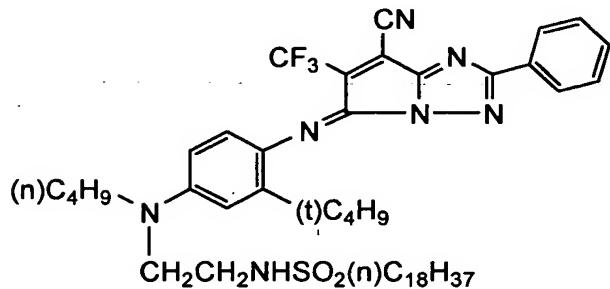
(C-4)



(C-5)



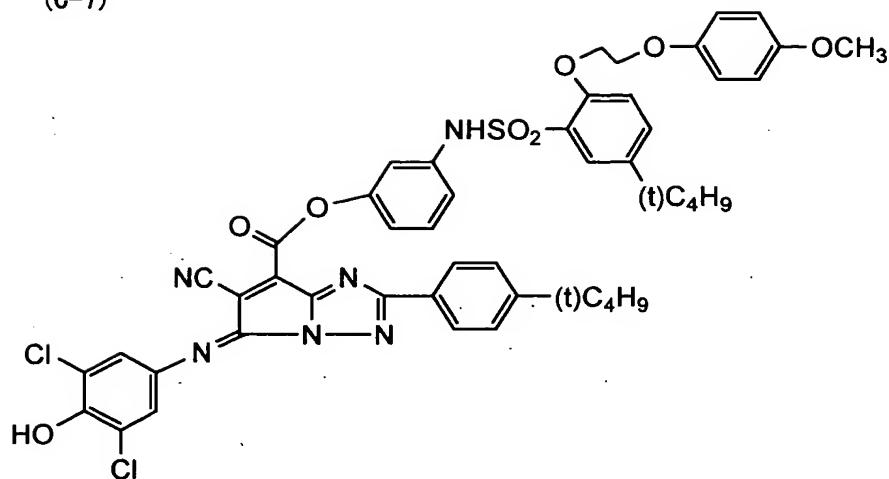
(C-6)



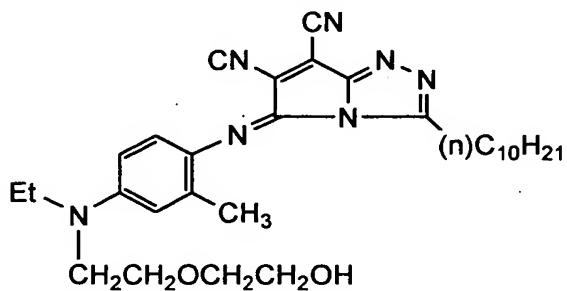
【0171】

【化38】

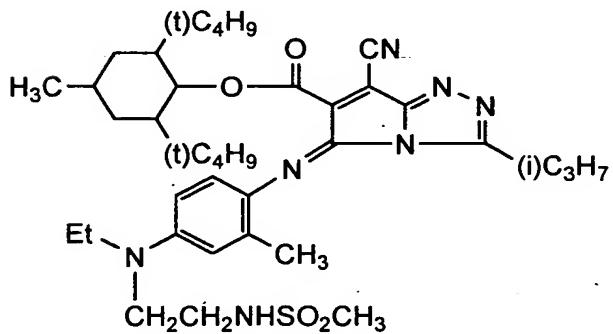
(C-7)



(C-8)



(C-9)



【0172】

また、本発明に使用可能な化合物としては、更に特開2001-181457号公報に記載されている例示化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0173】

本技術に用いられる顔料としては、市販のものの他、各種文献に記載されてい

る公知のものが利用できる。文献に関してはカラーインデックス (The Society of Dyers and Colourists編)、「改訂新版顔料便覧」日本顔料技術協会編(1989年刊)、「最新顔料応用技術」CMC出版(1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版(1984年刊)、W. Herbst, K. Hunger共著によるIndustrial Organic Pigments (VCH Verlagsgesellschaft、1993年刊)等がある。具体的には、有機顔料ではアゾ顔料(アゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料)、多環式顔料(フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、インジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料等)、染付けレーキ顔料(酸性または塩基性染料のレーキ顔料)、アジン顔料等があり、無機顔料では、黄色顔料のC. I. Pigment Yellow 34, 37, 42, 53など、赤系顔料のC. I. Pigment Red 101, 108など、青系顔料のC. I. Pigment Blue 27, 29, 17:1など、黒系顔料のC. I. Pigment Black 7, マグネタイトなど、白系顔料のC. I. Pigment White 4, 6, 18, 21などを挙げることができる。

## 【0174】

画像形成用に好ましい色調を持つ顔料としては、青ないしシアン顔料ではフタロシアニン顔料、アントラキノン系のインダントロン顔料(たとえばC. I. Pigment Blue 60など)、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料が好ましく、特にフタロシアニン顔料(好ましい例としては、C. I. Pigment Blue 15:1、同15:2、同15:3、同15:4、同15:6などの銅フタロシアニン、モノクロロないし低塩素化銅フタロシアニン、アルニウムフタロシアニンでは欧州特許860475号に記載の顔料、C. I. Pigment Blue 16である無金属フタロシアニン、中心金属がZn、Ni、Tiであるフタロシアニンなど、中でも好ましいものはC. I. Pigment Blue 15:3、同15:4、アルミニウムフタロシアニン)が最も好ましい。

## 【0175】

赤ないし紫色の顔料では、アゾ顔料(好ましい例としては、C. I. Pigment Red 3、同5、同11、同22、同38、同48:1、同48:2、同48:3、同48:4、同49:1、同52:1、同53:1、同57:1、同63:2、同144、同146、同184)など、中でも好ましいものはC. I. Pigment Red 57:1、同146、同184)、キナクリドン系顔料(好ましい

例としてはC. I. Pigment Red 122、同192、同202、同207、同209、C. I. Pigment Violet 19、同42、なかでも好ましいものはC. I. Pigment Red 122)、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料(好ましい例としてはキサンテン系のC. I. Pigment Red 81:1、C. I. Pigment Violet 1、同2、同3、同27、同39)、ジオキサジン系顔料(例えばC. I. Pigment Violet 23、同37)、ジケトピロロピロール系顔料(例えばC. I. Pigment Red 254)、ペリレン顔料(例えばC. I. Pigment Violet 29)、アントラキノン系顔料(例えばC. I. Pigment Violet 5:1、同31、同33)、チオインジゴ系(例えばC. I. Pigment Red 38、同88)が好ましく用いられる。

## 【0176】

黄色顔料としては、アゾ顔料(好ましい例としてはモノアゾ顔料系のC. I. Pigment Yellow 1, 3, 74, 98、ジスアゾ顔料系のC. I. Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 83、総合アゾ系のC. I. Pigment Yellow 93, 94, 95, 128, 155、ベンズイミダゾロン系のC. I. Pigment Yellow 120, 151, 154, 156, 180など、なかでも好ましいものはベンジジン系化合物を原料に使用したもの)、イソインドリン・イソインドリノン系顔料(好ましい例としてはC. I. Pigment Yellow 109, 110, 137, 139など)、キノフタロン顔料(好ましい例としてはC. I. Pigment Yellow 138など)、フラバントロン顔料(例えばC. I. Pigment Yellow 24など)が好ましく用いられる。

## 【0177】

黒顔料としては、無機顔料(好ましくは例としてはカーボンブラック、マグネット)やアニリンブラックを好ましいものとして挙げることができる。

この他、オレンジ顔料(C. I. Pigment Orange 13, 16など)や緑顔料(C. I. Pigment Green 7など)を使用してもよい。

## 【0178】

本技術に使用できる顔料は、上述の裸の顔料であっても良いし、表面処理を施された顔料でも良い。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート、ジアゾニウム塩から生じるラジカルな

ど) を顔料表面に結合させる方法などが考えられ、次の文献や特許に記載されている。

- ① 金属石鹼の性質と応用 (幸書房)
- ② 印刷インキ印刷 (CMC出版 1984)
- ③ 最新顔料応用技術 (CMC出版 1986)
- ④ 米国特許5,554,739号、同5,571,311号
- ⑤ 特開平9-151342号、同10-140065号、同10-292143号、同11-166145号

特に、上記④の米国特許に記載されたジアゾニウム塩をカーボンブラックに作用させて調製された自己分散性顔料や、上記⑤の日本特許に記載された方法で調製されたカプセル化顔料は、インク中に余分な分散剤を使用することなく分散安定性が得られるため特に有効である。

#### 【0179】

本発明においては、顔料はさらに分散剤を用いて分散されていてもよい。分散剤は、用いる顔料に合わせて公知の種々のもの、例えば界面活性剤型の低分子分散剤や高分子型分散剤を用いることが出来る。分散剤の例としては特開平3-69949号、欧州特許549486号等に記載のものを挙げることができる。また、分散剤を使用する際に分散剤の顔料への吸着を促進するためにシナジストと呼ばれる顔料誘導体を添加してもよい。

本技術に使用できる顔料の平均粒子サイズは、分散後で0.01~10μmの範囲であることが好ましく、1μm以下、特に0.05~1μmであることが更に好ましい。

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造時に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、縦型あるいは横型のアジテーターミル、アトライター、コロイドミル、ポールミル、3本ロールミル、パールミル、スーパーミル、インペラー、デスパーサー、K D ミル、ダイナトロン、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986)に記載がある。

#### 【0180】

本発明の水性インク(インクジェット記録用インク)100質量部中は、着色

剤を0.2質量部以上2.0質量部以下含有するのが好ましい。また、本発明に用いるインクジェット記録用インクには、前記アゾ染料とともにフルカラーの画像を得るためや色調を整えるために、他の色素を併用してもよい。

## 【0181】

本発明において、着色剤が疎水性染料のとき、高沸点有機溶媒は、水性媒体中に乳化分散する際に用いられる。乳化分散の際、乳化性の観点から場合によっては低沸点有機溶媒を用いることができる。低沸点有機溶媒としては、常圧で沸点約30°C以上、150°C以下の有機溶媒である。例えばエステル類（例えばエチルアセテート、ブチルアセテート、エチルプロピオネート、β-エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート）、アルコール類（例えばイソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、セカンダリーブチルアルコール）、ケトン類（例えばメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン）、アミド類（例えばジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン）、エーテル類（例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン）等が好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。

## 【0182】

乳化分散は、高沸点有機溶媒と場合によっては低沸点有機溶媒の混合溶媒に染料を溶かした油相を、水を主体とした水相中に分散し、油相の微小油滴を作るために行われる。この際、水相、油相のいずれか又は両方に、後述する界面活性剤、潤滑剤、染料安定化剤、乳化安定剤、防腐剤、防黴剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。

乳化法としては水相中に油相を添加する方法が一般的であるが、油相中に水相を滴下して行く、いわゆる転相乳化法も好ましく用いることができる。

## 【0183】

本発明に用いられる高沸点有機溶媒の沸点は150°C以上であるが、好ましくは170°C以上である。

本発明に用いられる高沸点有機溶媒としては、フタル酸エステル類（例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス（2,4-ジ-*t*

*tert*-アミルフェニル) イソフタレート、ビス (1, 1-ジエチルプロピル) フタレート)、リン酸又はホスホンのエステル類 (例えば、ジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクロレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジオクチルブチルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスフェート)、安息香酸エステル酸 (例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、2, 4-ジクロロベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエート)、アミド類 (例えば、N, N-ジエチルドデカンアミド、N, N-ジエチルラウリルアミド)、アルコール類またはフェノール類 (イソステアリルアルコール、2, 4-ジ-*tert*-アミルフェノールなど)、脂肪族エステル類 (例えば、コハク酸ジブトキシエチル、コハク酸ジ-2-エチルヘキシル、テトラデカン酸2-ヘキシルデシル、クエン酸トリブチル、ジエチルアゼレート、イソステアリラクテート、トリオクチルシトレーント)、アニリン誘導体 (N, N-ジブチル-2-ブトキシ-5-*tert*-オクチルアニリンなど)、塩素化パラフィン類 (塩素含有量10%~80%のパラフィン類)、トリメシン酸エステル類 (例えば、トリメシン酸トリブチル)、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン、フェノール類 (例えば、2, 4-ジ-*tert*-アミルフェノール、4-ドデシルオキシフェノール、4-ドデシルオキシカルボニルフェノール、4-(4-ドデシルオキシフェニルスルホニル) フェノール)、カルボン酸類 (例えば、2-(2, 4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ) 酸、2-エトキシオクタンデカン酸)、アルキルリン酸類 (例えば、ジ-2(エチルヘキシル) リン酸、ジフェニルリン酸) などが挙げられる。また補助溶媒として沸点が30℃以上約160℃以下の有機溶剤 (例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミド) を併用してもよい。高沸点有機溶媒はカプラーに対して質量比で0~2倍量、好ましくは0~1.0倍量で使用できる。

これらの高沸点有機溶媒は単独で使用しても、数種の混合 [例えばトリクロレジルホスフェートとジブチルフタレート、トリオクチルホスフェートとジ(2-エ

チルヘキシル)セバケート、ジブチルフタレートとポリ(N-t-ブチルアクリルアミド)】で使用してもよい。

## 【0184】

本発明において用いられる高沸点有機溶媒の前記以外の化合物例及び／またはこれら高沸点有機溶媒の合成方法は例えば米国特許第2,322,027号、同第2,533,514号、同第2,772,163号、同第2,835,579号、同第3,594,171号、同第3,676,137号、同第3,689,271号、同第3,700,454号、同第3,748,141号、同第3,764,336号、同第3,765,897号、同第3,912,515号、同第3,936,303号、同第4,004,928号、同第4,080,209号、同第4,127,413号、同第4,193,802号、同第4,207,393号、同第4,220,711号、同第4,239,851号、同第4,278,757号、同第4,353,979号、同第4,363,873号、同第4,430,421号、同第4,430,422号、同第4,464,464号、同第4,483,918号、同第4,540,657号、同第4,684,606号、同第4,728,599号、同第4,745,049号、同第4,935,321号、同第5,013,639号、欧州特許第276,319A号、同第286,253A号、同第289,820A号、同第309,158A号、同第309,159A号、同第309,160A号、同第509,311A号、同第510,576A号、東独特許第147,009号、同第157,147号、同第159,573号、同第225,240A号、英國特許第2,091,124A号、特開昭48-47335号、同50-26530号、同51-25133号、同51-26036号、同51-27921号、同51-27922号、同51-149028号、同52-46816号、同53-1520号、同53-1521号、同53-15127号、同53-146622号、同54-91325号、同54-106228号、同54-118246号、同55-59464号、同56-64333号、同56-81836号、同59-204041号、同61-84641号、同62-118345号、同62-247364号、同63-167357号、同63-214744号、同63-301941号、同64-9452号、同64-9454号、同64-68745号、特開平1-101543号、同1-102454号、同2-792号、同2-4239号、同2-43541号、同4-29237号、同4-30165号、同4-232946号、同4-346338号等に記載されている。

上記高沸点有機溶媒は、染料に対し、質量で0.01～3倍、好ましくは0.5～1倍で使用する。

## 【0185】

本発明の乳化分散する際には、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキ

ルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤である SURFYNOLS (Air Products & Chemicals社) も好ましく用いられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号の第(37)~(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119(1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

#### 【0186】

また、乳化直後の安定化を図る目的で、上記界面活性剤と併用して水溶性ポリマーを添加することもできる。水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体が好ましく用いられる。また多糖類、カゼイン、ゼラチン等の天然水溶性ポリマーを用いるのも好ましい。さらに染料分散物の安定化のためには実質的に水性媒体中に溶解しないアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、ビニルエステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、オレフィン類、スチレン類、ビニルエーテル類、アクリロニトリル類の重合により得られるポリビニルやポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート等も併用することができる。これらのポリマーは $-SO_3^{2-}$ 、 $-COO^-$ を含有していること好ましい。これらの実質的に水性媒体中に溶解しないポリマーを併用する場合、高沸点有機溶媒の20質量%以下用いられることが好ましく、10質量%以下で用いられることがより好ましい。

#### 【0187】

乳化分散により疎水性染料や高沸点有機溶媒を分散させて水性インクとする場

合、特に重要なのはその粒子サイズコントロールである。インクジェットにより画像を形成した際の、色純度や濃度を高めるには平均粒子サイズを小さくすることが必須である。体積平均粒子サイズで好ましくは1 μm以下、より好ましくは5～200 nmである。

また、粗大粒子の存在も印刷性能に非常に大きな役割を示すことが明らかになった。即ち、粗大粒子がヘッドのノズルを詰まらせる、あるいは詰まらないまでも汚れを形成することによってインクの不吐出や吐出のヨレを生じ、印刷性能に重大な影響を与えることが分かった。これを防止するためには、インクにした時にインク1 μl中で5 μm以上の粒子を10個以下、1 μm以上の粒子を1000個以下に抑えることが重要である。

これらの粗大粒子を除去する方法としては、公知の遠心分離法、精密濾過法等を用いることができる。これらの分離手段は乳化分散直後に行ってもよいし、乳化分散物に温潤剤や界面活性剤等の各種添加剤を加えた後、インクカートリッジに充填する直前でもよい。

平均粒子サイズを小さくし、且つ粗大粒子を無くす有効な手段として、機械的な乳化装置を用いることができる。

#### 【0188】

乳化装置としては、簡単なスターラーやインペラーカンピ方式、オンラインカンピ方式、コロイドミル等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用いることができるが、高圧ホモジナイザーの使用は特に好ましいものである。

高圧ホモジナイザーは、U.S.-4533254号、特開平6-47264号等に詳細な機構が記載されているが、市販の装置としては、ゴーリンホモジナイザー（A. P. V GAULIN INC.）、マイクロフルイダイザー（MICROFLUIDEX INC.）、アルティマイザー（株式会社スギノマシン）等がある。

また、近年になってU.S.-5720551号に記載されているような、超高压ジェット流内で微粒子化する機構を備えた高圧ホモジナイザーは本発明の乳化分散に特に有効である。この超高压ジェット流を用いた乳化装置の例として、De BEE 2000 (BEE INTERNATIONAL LTD.) があげられ

## 【0189】

高压乳化分散装置で乳化する際の圧力は50 MPa以上であり、好ましくは60 MPa以上、更に好ましくは180 MPa以上である。

例えば、攪拌乳化機で乳化した後、高压ホモジナイザーを通す等の方法で2種以上の乳化装置を併用するのは特に好ましい方法である。また、一度これらの乳化装置で乳化分散した後、潤滑剤や界面活性剤等の添加剤を添加した後、カートリッジにインクを充填する間に再度高压ホモジナイザーを通過させる方法も好ましい方法である。

高沸点有機溶媒に加えて低沸点有機溶媒を含む場合、乳化物の安定性及び安全衛生上の観点から低沸点溶媒を除去するのが好ましい。低沸点溶媒を除去する方法は溶媒の種類に応じて各種の公知の方法を用いることができる。即ち、蒸発法、真空蒸発法、限外濾過法等である。この低沸点有機溶剤の除去工程は乳化直後、できるだけ速やかに行うのが好ましい。

## 【0190】

本発明で使用される水性インク（インクジェット記録用インク組成物）は、前記の水溶性染料を水性媒体中に溶解および／または分散させることによって調製することができる。

水性のインクジェット記録用インク組成物の調製方法については、特開平5-148436号、同5-295312号、同7-97541号、同7-82515号、同7-118584号の各公報に詳細が記載されており、本発明で使用されるインクジェット記録用インク組成物の調整にも利用できる。

## 【0191】

本発明において用いることが出来る水溶性有機溶剤の例には、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポ

リプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール)、グリコール誘導体(例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングルコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングルコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングルコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル)、アミン(例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンイミン、テトラメチルプロピレンジアミン)およびその他の極性溶媒(例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン)が挙げられる。尚、前記水混和性有機溶剤は、二種類以上を併用してもよい。

## 【0192】

本発明で用いる水性インクには、インクの噴射口での乾燥による目詰まりを起こすのを防止するための乾燥防止剤、インクを紙により良く浸透させるための浸透促進剤、更に紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、分散剤、分散安定剤、防黴剤、防錆剤、pH調整剤、消泡剤、キレート剤等の添加剤を適宜選択して適量使用することができる。

## 【0193】

本発明に使用される乾燥防止剤としては水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジ

エチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。これらの乾燥防止剤はインク中に10～50質量%含有することが好ましい。

## 【0194】

本発明に使用される浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサンジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムや上記乳化分散用界面活性剤として挙げたノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に10～30質量%含有すれば充分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

## 【0195】

本発明で画像の保存性を向上させるために使用される紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号

公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される放射線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

## 【0196】

本発明で画像の保存性を向上させるために使用される酸化防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁～137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

## 【0197】

本発明に使用される防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオナー-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0. 02～5. 00質量%使用するのが好ましい。

尚、これらの詳細については「防菌防黴剤事典」（日本防菌防黴学会事典編集委員会編）等に記載されている。

また、防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライド、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライド、ベンゾトリアゾール等が挙げられる。これらは、インク中に0. 02～5. 00質量%使用するのが好ましい。

## 【0198】

本発明に使用されるpH調整剤は、pH調節、分散安定性付与などの点で好適に使用することができ、pH4.5~10となるように添加するのが好ましく、pH6~10となるように添加するのがより好ましい。

pH調整剤としては、塩基性のものとして有機塩基、無機アルカリ等が、酸性のものとして有機酸、無機酸等が挙げられる。

前記有機塩基としては、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルメタノールアミンなどが挙げられる。前記無機アルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムなど）、炭酸塩（例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなど）、アンモニアなどが挙げられる。

また、前記有機酸としては、酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、アルキルスルホン酸などが挙げられる。前記無機酸としては、塩酸、硫酸、リン酸などが挙げられる。

## 【0199】

本発明に使用される表面張力調整剤としてはノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。例えばアニオン系界面活性剤としては脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げることが出来、ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックコポリマー等を挙げができる。アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFY NOLS (Air Products & Chemicals社) も好ましく用いられる。また、N,N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157636号の

第(37)～(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119(1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。ここで用いられる界面活性剤は25℃での水に対する溶解度が0.5%以上のものが好ましい。

本発明のインクの表面張力はこれらを使用してあるいは使用しないで20～60mN/mが好ましい。さらに25～45mN/mが好ましい。

#### 【0200】

本発明で使用されるインクの粘度は30mPa・s以下が好ましい。更に20mPa・s以下に調整することがより好ましいので、粘度を調整する目的で、粘度調整剤が使用されることがある。粘度調整剤としては、例えば、セルロース類、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーやノニオン系界面活性剤等が挙げられる。

#### 【0201】

また本発明では分散剤、分散安定剤として上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、消泡剤としてフッソ系、シリコーン系化合物やEDTAに代表されるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

#### 【0202】

本発明でインクジェット画像記録方法により画像を形成するにあたり、公知の被記録材、即ち普通紙、樹脂コート紙、例えば特開平8-169172号公報、同8-27693号公報、同2-276670号公報、同7-276789号公報、同9-323475号公報、同62-238783号公報、同10-153989号公報、同10-217473号公報、同10-235995号公報、同10-337947号公報、同10-217597号公報、同10-337947号公報等に記載されているインクジェット専用紙、フィルム、電子写真共用紙、布帛、ガラス、金属、陶磁器等を用いることができる。

#### 【0203】

以下に本発明でインクジェット画像記録方法により画像を形成するのに用いられる記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにおける支持体はLBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等をからなり

、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚み10～250μm、坪量は10～250g/m<sup>2</sup>が望ましい。支持体には、そのまま受像層及びバックコート層を設けてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、受像層及びバックコート層を設けてもよい。さらに支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン（例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテンおよびそれらのコポリマー）でラミネートした紙およびプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィンポリオレフィン中に、白色顔料（例、酸化チタン、酸化亜鉛）または色味付け染料（例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

## 【0204】

支持体上に設けられる受像層には、顔料や水性バインダーが含有される。顔料としては、白色顔料がよく、白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。受像層に含有される白色顔料としては、多孔性無機顔料がよく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。これらの顔料は2種以上を併用してもよい。

## 【0205】

受像層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼ

ラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独または2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、受像層の耐剥離性の点で好適である。

## 【0206】

受像層には、顔料及び水性接着剤（水性バインダー）の他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、硬膜剤その他の添加剤を含有することができる。

## 【0207】

受像層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。

ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

## 【0208】

耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジ

アリルアンモニウムクロライド重合物、カチオンポリアクリルアミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、受像層の全固形分に対して1～15質量%が好ましく、特に3～10質量%であることが好ましい。

## 【0209】

耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

## 【0210】

界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スペリ性改良剤あるいは帶電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。

界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例えば、フッ素油）および固体状フッ素化合物樹脂（例えば、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8～17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

## 【0211】

硬膜剤としては特開平1-161236号公報の222頁に記載されている材料等を用いることができる。

## 【0212】

受像層に添加されるその他の添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。尚、受像層は1層でも2層でもよい。

## 【0213】

記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性接着剤（水性バインダー）、その他の

成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

## 【0214】

バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。

バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

## 【0215】

インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バック層を含む）には、ポリマー微粒子分散物を添加してもよい。ポリマー微粒子分散物は、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマー微粒子分散物については、特開昭62-245258号、同62-136648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマー微粒子分散物を媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマー微粒子分散物をバック層に添加しても、カールを防止できる。

## 【0216】

本発明で利用するインクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式例えば

静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式(圧力パルス方式)、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット(バブルジェット)方式等に用いられる。

インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

## 【0217】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例よって説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

## 【0218】

－被保護層付与材料(画像)の作製－  
(インクセット101～104の作製)

下記の成分に脱イオン水を加え1リッターとした後、30～40℃で加熱しながら1時時間攪拌した。その後KOH 10mol/1にてpH=9に調製し、平均孔径0.25μmのミクロフィルターで減圧濾過しライトマゼンタ用インク液を調製した。

明細書中のマゼンタ染料 (101)	3.75g
ジエチレングリコール	150g
尿素	37g
グリセリン	130g
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	130g
サーフィノール465 (AirProducts&Chemicals社)	10.5g
トリエタノールアミン	6.9g
ベンゾトリアゾール	0.08g
PROXEL XL2	3.5g

さらに染料の種類、添加剤の種類、添加量を変えることにより、マゼンタイン

ク、ライトシアンインク、シアンインク、イエローインク、ブラックインクを調製し、表1に示すインクセット101を作製した。

【0219】

【表1】

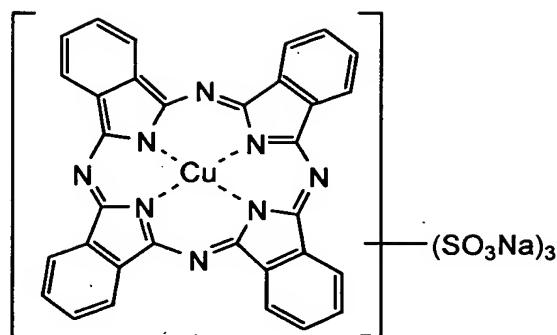
インクセット101

	ライトマゼンタ	マゼンタ	ライトシアン	シアン	イエロー	ブラック
染料 (g/l)	(101) 3.75	(101) 15.0	T-2 8.75	T-2 35.0	T-3 14.7 T-4 14.0	T-5 20.0 T-6 20.0 T-7 20.0 T-3 21.0
ジエチレンクリコール (g/l)	150	110	200	130	160	20
尿素 (g/l)	37	46	—	—	—	—
グリセリン (g/l)	130	160	150	180	150	120
トリエチレンクリコール モノブチルエーテル (g/l)	130	140	130	140	180	—
ジエチレンクリコール モノブチルエーテル (g/l)	—	—	—	—	—	230
2-ヒドロイソブチルエーテル (g/l)	—	—	—	—	—	81
サ-フィノ-465 (g/l)	10.5	10.0	9.8	10.5	—	—
サ-フィノ-STG (g/l)	—	—	—	—	8.5	9.8
トリエタノールアミン (g/l)	6.9	7.0	6.0	6.3	0.9	17.9
ヘンツトリアゾール (g/l)	0.08	0.07	0.08	0.08	0.06	0.06
Proxel XL2 (g/l)	3.5	1.5	1.1	1.2	1.5	1.1

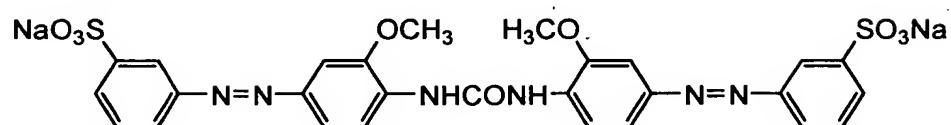
【0220】

【化39】

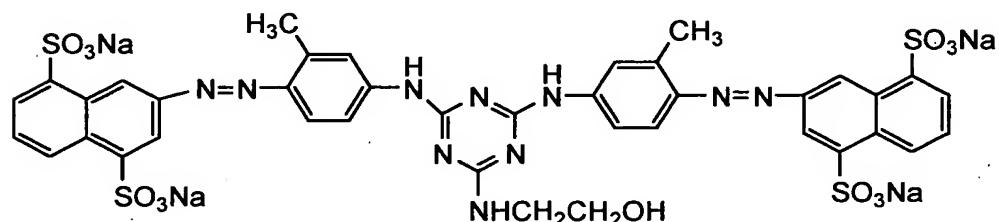
T-2



T-3



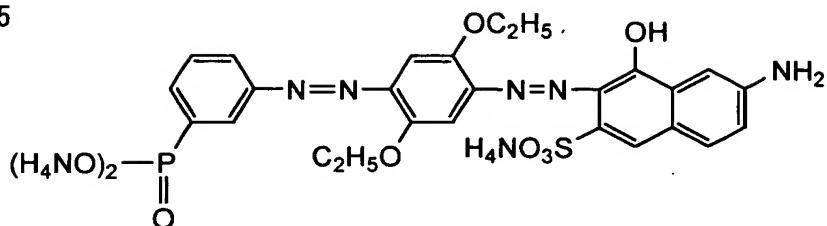
T-4



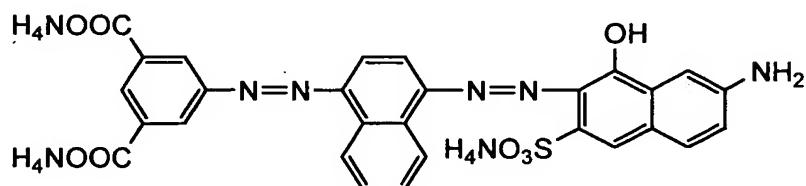
【0221】

## 【化40】

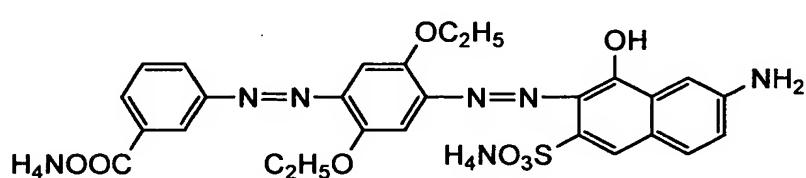
T-5



T-6



T-7



## 【0222】

次に、インクセット101のライトマゼンタ、マゼンタインクについて染料種  
・量を表2に従うように変更し、インクセット102～104を作成した。尚、  
染料を併用する場合は、全モル数がインクセット101と当量になるようにし、  
各染料を等モルずつ使用した。

## 【0223】

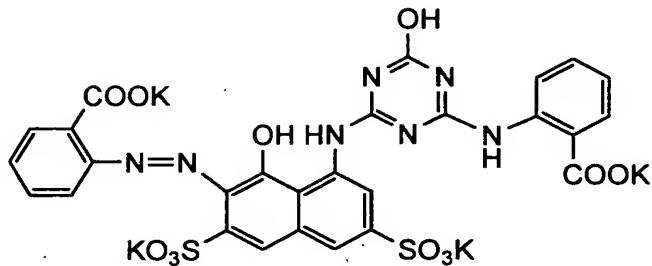
## 【表2】

インクセット	ライトマゼンタ	マゼンタ
102	染料MM-1 8.8g/l	染料MM-1 35g/l
103	染料MM-2 12.6g/l	染料MM-2 50.2g/l
104	(111)/(114)	(119)/(132)

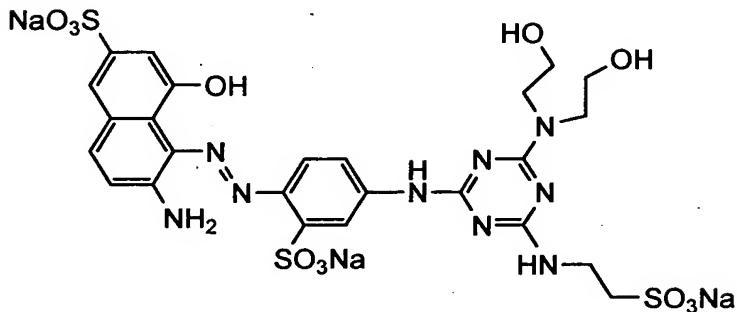
## 【0224】

## 【化41】

MM-1



MM-2



## 【0225】

次に、これらのインクセット101～104をインクジェットプリンターPM770C (Epson社製) のカートリッジに詰め、同機にて富士写真フィルム社製インクジェットペーパーフォト光沢紙EXに画像を印刷した。

## 【0226】

(インクセット201～203の作製)

染料 (A-1) 8 g、界面活性剤 (花王製、商品名エマール20C) 40 gを、高沸点有機溶媒 (S-1) 6 g、高沸点有機溶媒 (S-2) 10 gおよび酢酸エチル50ml中に70℃にて溶解させた。この溶液中に500mlの脱イオン水をマグネチックスターラーで攪拌しながら添加し、水中油滴型の粗粒分散物を作製した。

次に、この粗粒分散物をマイクロフロダイザー (MICROFLUIDEX INC) にて60MPaの圧力で5回通過させることで微粒子化を行った。更に出来上がった乳化物をロータリーエバボレーターにて酢酸エチルの臭気が無くな

るまで脱溶媒を行った。

上記のようにして得られた疎水性染料の微細乳化物に、ジエチレングリコール 140 g、グリセリン 64 g および尿素等の添加剤を加えた後、脱イオン水を加え、KOH 10 mol/l にて pH = 9 に調整することにより表3に従う濃度のライトマゼンタインクを作製した。得られた乳化分散インクの体積平均粒子サイズをマイクロトラックUPA（日機装（株）製）を用いて測定したところ 51 nm であった。

表3は、溶剤蒸発後の最終組成物の組成である。

さらに使用する染料の種類・量、高沸点有機溶媒の量、各種添加剤の種類・量を変更し、表3に示すインクセット201のマゼンタインク、ライトシアンインク、シアンインク、イエローインク、ブラックインクを作製した。

【0227】

【表3】

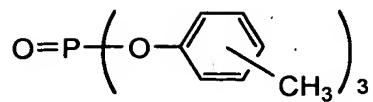
インクセット201

	ライトマゼンタ	マゼンタ	ライトシアン	シアン	イエロー	ブラック
染料 (g/l)	A-1 5.00	A-1 20.0	A-2 9.3	A-2 37.2	A-3 27.2	A-1 10.0 A-2 18.6 A-3 13.6
高沸点有機溶媒 (g/l)	S-1 3.25 S-2 6.25	14.52 25.52	6.75 11.9	27.0 47.6	19.74 34.7	30.6 53.8
エマル20C (g/l)	25.0	100	46.5	186.0	136.0	211.0
ジエチレングリコール (g/l)	87.5	87.5	87.5	87.5	87.5	87.5
尿素 (g/l)	46.0	46.0	46.0	46.0	46.0	46.0
グリセリン (g/l)	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
トリエタノールアミン (g/l)	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
ヘンリトリアソール (g/l)	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075
Proxel XL2 (g/l)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
脱イオン水を加え 1 リッターとする。						

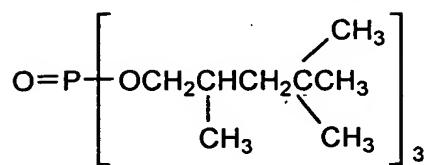
【0228】

【化42】

S-1



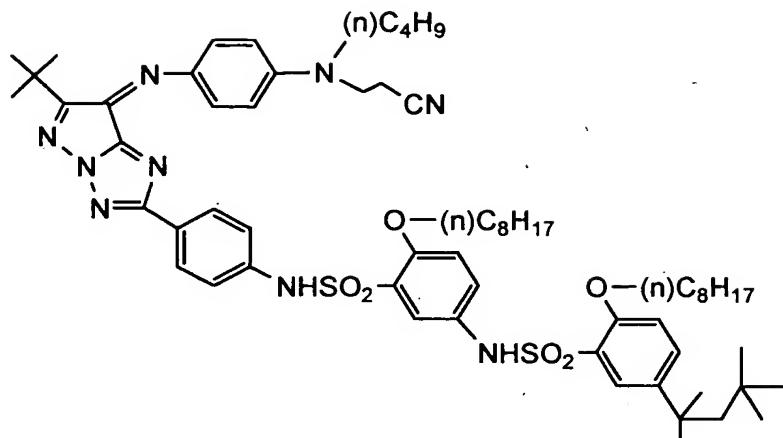
S-2



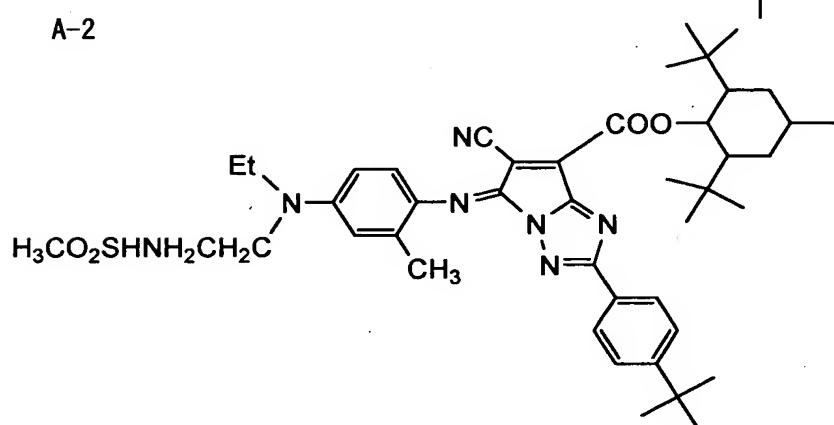
【0229】

【化43】

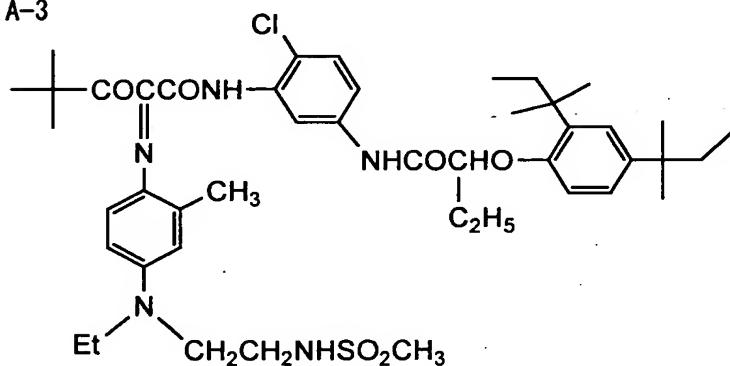
A-1



A-2



A-3



【0230】

次に、インクセット201のライトマゼンタ、マゼンタインクについて染料種  
・量、高沸点有機溶媒量を表4に従うように変更し、インクセット202、20  
3を作製した。

【0231】

【表4】

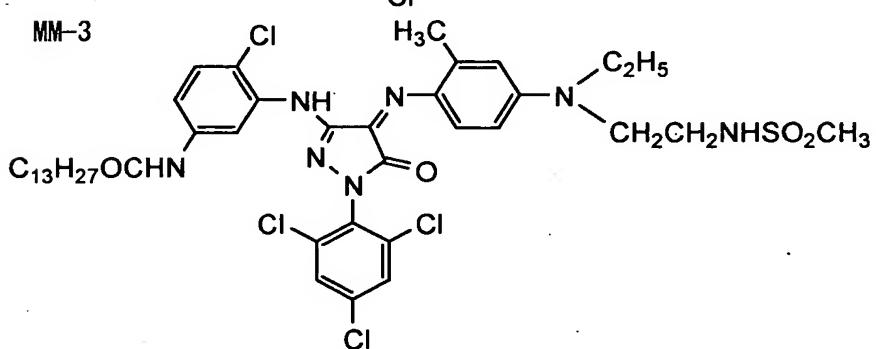
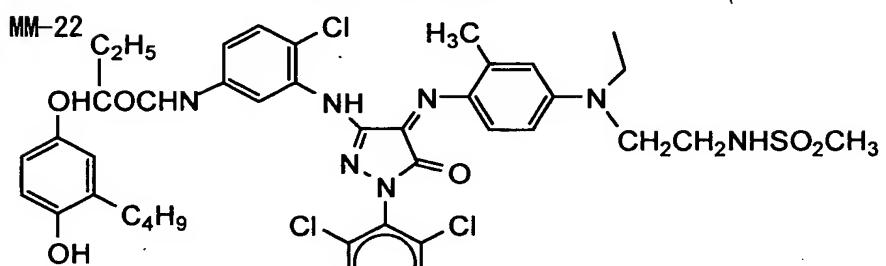
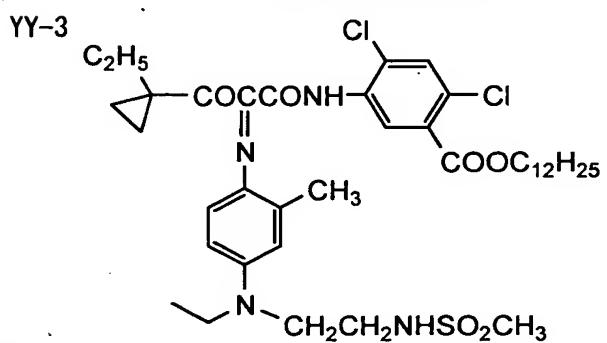
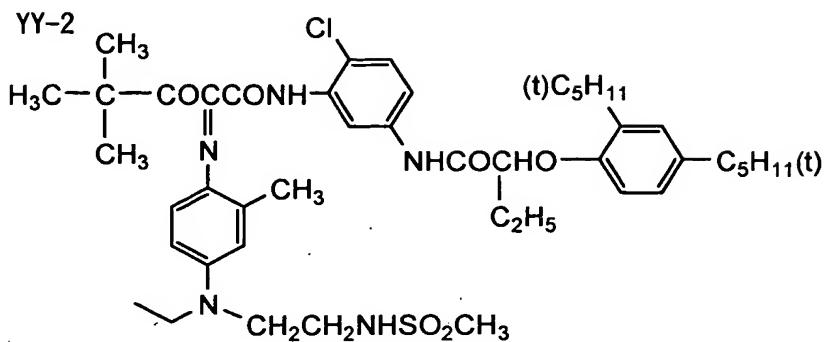
インクセット	ライトマゼンタ		マゼンタ	
202	染料 M-22	5 g/l	染料 M-22	20 g/l
	S-1	3.25 g/l		14.52 g/l
	S-2	6.25 g/l		25.52 g/l

(202においてライトマゼンタ、マゼンタ以外は201と同じ)

インク セット	ライトマゼンタ	マゼンタ	ライトシアン	シアン	イエロー	ブラック
203	MM-22 3.6g/l	MM-3 17.2g/l	CC-2 17.4g/l	CC-3 72.2g/l	YY-2 10.6g/l YY-3 10.6g/l	A-1 10.0g/l A-2 18.6g/l A-3 13.6g/l
	S-1 3.25g/l	14.52g/l	6.75g/l	27.0g/l	19.74g/l	30.6g/l
	S-2 6.25g/l	25.52g/l	11.9g/l	47.6g/l	34.7g/l	53.8g/l

【0232】

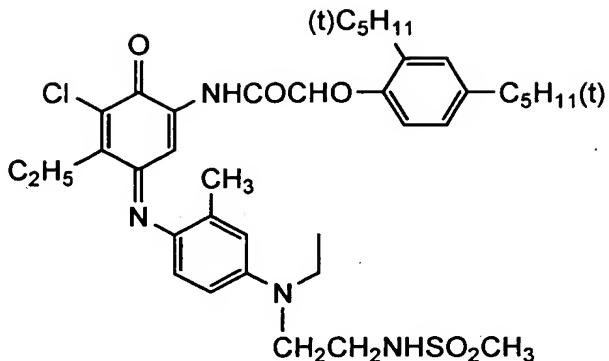
【化44】



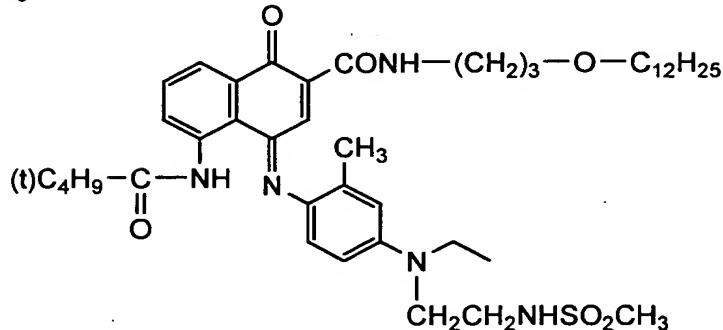
【0233】

## 【化45】

CC-2



CC-3



## 【0234】

次に、これらのインクセット201～203をインクジェットプリンターPM770C (EPSON社製) のカートリッジに詰め、同機にて富士写真フィルム社製インクジェットペーパーフォト光沢紙EXに画像を印刷した。

## 【0235】

(インクセット301、302の作製)

インクセット301は、顔料インク搭載プリンターであるMC2000 (EPSON社製) により、富士写真フィルム社製インクジェットペーパーフォト光沢紙EXに画像を印刷した。さらに、インクセット101の色素を下記表5の顔料に変更することによりインクセット302を作製し、インクジェットプリンターPM770C (EPSON社製) のカートリッジに詰め、同機にて富士写真フィルム社製インクジェットペーパーフォト光沢紙EXに画像を印刷した。

尚、顔料の分散はサンドグラインダーミル (アイメックス社製) によりジルコニアビーズを使用し、分散剤としてB-1を顔料に対して40質量%使用して行

った。平均粒子サイズ（直径）は電子顕微鏡により測定した。

## 【0236】

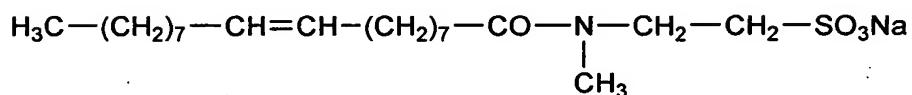
【表5】

インク セット	ライトマゼン タ	マゼンタ	ライトシアン	シアン	イエロー	ブラック
302	C.I.ピグメント レッド122 11.5g/l	C.I.ピグメント レッド122 46g/l	C.I.ピグメント ブルー15:3 10g/l	C.I.ピグメント ブルー15:3 40g/l	C.I.ピグメント イエロー74 47g/l	カーボン ブラック 46g/l
平均粒子 サイズ	25nm	28nm	30nm	30nm	29nm	32nm

## 【0237】

## 【化46】

B-1



## 【0238】

## -保護層付与材料の作製-

厚み100μmの透明ポリエチレンテレフタレートフィルム上に下記組成の保護層付与塗布液組成物をワイヤーバーコーティング法により乾燥後の厚さが10μmとなるように塗布して保護層付与材料P-1～P-8を作製した。サンプルサイズは100mm×60mmにカットした。

## (保護層付与塗布液組成物)

バインダー樹脂	x	g
放射線硬化性化合物	y 1	g
放射線硬化性化合物	y 2	g
反応開始剤（イルガキュア651）	4	g
マット剤（住友精化フローセン UF-80）	3. 1 g	
メチルエチルケトン	240ml	

【0239】

【表6】

保護層付与材料	バインダー樹脂	添加量x (g)	放射線硬化性化合物 (I)	添加量y1 (g)	放射線硬化性化合物 (II)	添加量y2 (g)
P-1	アクリル樹脂(ダイヤナーブルBR87、三聚レイヨン製) ブチラール樹脂(エスレックBLS、穀水化学製)	5.3 (U2061BA、新中村化学製)	ウレタンアクリレート (U2061BA、新中村化学製)	12.2	多官能アクリレート ジベンタエリスリトルベンタ&ヘキサ アクリレート(A9530、新中村化学製)	3.1
P-2	"	5.3 5.5	"	12.2	トリメチロールプロパントリメタ アクリレート(新中村化学製)	3.1
P-3	"	5.3 5.5	"	12.2	ベンタエリスリトルトリアクリ レート(新中村化学製)	3.1
P-4	"	5.3 5.5	"	12.2	ベンタエリスリトルテトラアク リレート(新中村化学製)	3.1
P-5	"	5.3 5.5	カレタンアクリレート (U-324A、新中村化学製)	10.7	ジベンタエリスリトルベンタ&ヘキサ アクリレート(A9530、新中村化学製)	4.6
P-6	"	5.3 5.5	"	10.7	トリメチロールプロパントリメタ アクリレート(新中村化学製)	4.6
P-7	"	5.3 5.5	"	10.7	ベンタエリスリトルトリアクリ レート(新中村化学製)	4.6
P-8	"	5.3 5.5	"	10.7	ベンタエリスリトルテトラアク リレート(新中村化学製)	4.6

## 【0240】

作製した保護層付与材料P-1～P-8と被保護層付与材料101～104、201～203、301、302を保護層を付与する面と保護層を90°C、9kg重/cm<sup>2</sup>、1mm/秒のラミネーターを通して重ね合わせ、保護層付与材料の支持体を剥離し、その後、50mmの距離から400Wの水銀灯を用いて、5秒間照射した。このとき得られた画像記録済材料を下記表7に示した。また、上記の保護層付与材料と被保護層付与材料との組み合わせのうち、保護層付与材料の支持体剥離とUV照射の順番を変えて実験を行った。すなわち、任意の保護層付与材料と被保護層付与材料を保護層を付与する面と保護層と同じラミネーターを通して重ね合わせ、その後、同じ水銀灯を用いて5秒間照射した後、保護層付与材料の支持体を剥離した。さらに任意の保護層付与材料と被保護層付与材料を保護層を付与する面と保護層をラミネーターを通して重ね合わせ、その後同じ水銀灯を用いて1秒間照射後、保護層付与材料の支持体を剥離した後、同じ水銀灯で4秒間照射した。

## 【0241】

また、101～104、201、301について保護層を設けないものと、画像上に直接P-8の作製に用いた保護層付与塗布液組成物を塗布したものを作製し、それぞれ比較例1～6とした。

## 【0242】

作製した画像記録済材料に対して、以下の評価を行った。

- 1) 耐水性については得られた画像を30秒間脱イオン水に浸せきした後、画像のにじみを目視にて評価した。
- 2) 画像保存性については、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの印字サンプルを作成し、以下の評価を行った。

光堅牢性は印字直後の画像濃度CiをX-rite 310にて測定した後、アトラス社製ウェザーメーターを用い画像にキセノン光（8万5千ルックス）を14日照射した後、再び画像濃度Cfを測定し着色剤残存率(Cf/Ci)×100を求め評価を行った。着色剤残存率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも着色剤残存率が70%以上の場合をA、2点が70%未満の場合をB

、全ての濃度で70%未満の場合をCとした。

熱堅牢性については、80度条件下に14日間に試料を保存する前後での濃度を、X-rite 310にて測定し着色剤残存率を求め評価した。着色剤残存率について反射濃度が1, 1.5, 2の3点にて評価し、いずれの濃度でも着色剤残存率が80%以上の場合をA、2点が80%未満の場合をB、全ての濃度で80%未満の場合をCとした。

ガス堅牢性については、オゾン濃度0.5 ppmの条件下に14日間試料を保存する前後での濃度をX-rite 310にて測定し、着色剤残像率を求め評価した。

着色剤残存率については反射濃度が1にて評価し、着色剤残像率が90%以上の場合をA、60-90%の場合をB、60%以下をCとした。

3) 非印字部と印字部での光沢差を目視にて評価した。

4) 顔料を用いたものについては、ブロンズの有無を目視にて評価した。

評価結果を表7に示す。

【0243】

【表7】

画像	保護層	耐水性	光堅牢性			熱堅牢性			ガス堅牢性			光沢ムラ	ブロンズ	備考
			Y	M	C	Y	M	C	Y	M	C			
101	—	△	C	B	B	B	B	B	A	C	C	○	○	比較1
102	—	△	C	C	B	B	B	B	A	C	C	○	○	比較2
103	—	△	C	B	B	B	B	B	A	C	C	○	○	比較3
104	—	△	C	B	B	B	B	B	A	C	C	○	○	比較4
101	P-1	○	B	A	A	A	A	A	A	A	A	○	○	本発明
102	P-1	○	B	A	A	A	A	A	A	A	A	○	○	本発明
103	P-1	○	B	A	A	A	A	A	A	A	A	○	○	本発明
104	P-1	○	B	A	A	A	A	A	A	A	A	○	○	本発明
101	P-2	○	B	A	A	A	A	A	A	A	A	○	○	本発明
"	P-3	○	B	A	A	A	A	A	A	A	A	○	○	本発明
"	P-4	○	B	A	A	A	A	A	A	A	A	○	○	本発明
"	P-5	○	B	A	A	A	A	A	A	A	A	○	○	本発明
"	P-6	○	B	A	A	A	A	A	A	A	A	○	○	本発明
"	P-7	○	B	A	A	A	A	A	A	A	A	○	○	本発明
"	P-8	○	B	A	A	A	A	A	A	A	A	○	○	本発明
"	P-8	○	B	A	A	A	A	A	A	A	A	○	○	本発明
"	P-8	塗布液	滲み発生のため評価できず。						○	○	○	○	○	
201	—	○	B	A	A	B	A	A	C	C	C	○	○	比較5
201	P-2	○	A	A	A	A	A	A	A	A	A	○	○	本発明
202	P-3	○	A	A	A	A	A	A	A	A	A	○	○	本発明
203	P-4	○	A	A	A	A	A	A	A	A	A	○	○	本発明
301	—	○	A	A	A	A	A	A	A	B	B	×	×	比較6
301	P-2	○	A	A	A	A	A	A	A	A	A	○	○	本発明
302	P-3	○	A	A	A	A	A	A	A	A	A	○	○	本発明

【0244】

本発明のサンプルは、耐水性に優れ、光堅牢性、熱堅牢性等の画像保存性に優れ、光沢ムラもなく、顔料を用いて記録した画像においてもブロンズが生じていないことが分かる。塗布液を用いて保護層を作成する方法は、インクジェット画像に対して滲みが発生し不適である。また、これらの結果は、保護層付与材料の支持体剥離とUV照射の順番を変えた実験、UV照射した後、保護層付与材料の

支持体を剥離して再度UV照射した実験のそれにおいても同様な効果が得られた。

【0245】

【発明の効果】

本発明によれば、保護層が薄くても耐水性、耐光性、耐候性の点に優れ、しかも非印字部と印字部の光沢差、即ち光沢ムラが無く、ブロンズの発生が少ない画像記録済材料および画像形成方法を提供することができる。さらに、保護層を薄くすることで、作成コストを削減することができ、かつ画像記録済材料の剛性が上がらないので折り曲げやすくなり、紙や写真のようにインクジェット記録画像を取り扱うことができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 取り扱い性、臭気、安全性に優れた水性インクにおいて、耐水性、耐光性、耐候性の点で良好で、しかも非印字部と印字部の光沢差、即ち光沢ムラが無く、ブロンズの発生が少ない画像を得ることができる、画像記録済材料の形成方法及びその方法により得られる画像記録済材料を提供することである。

【解決手段】 支持体上に、硬化して樹脂になりうる放射線硬化性化合物を含有した層を剥離可能に設けた保護層付与材料を用い、少なくとも着色剤を含有した水性インクを用いたインクジェット記録方式により画像及び文字情報を記録した画像表面に上記層を転写し、放射線で硬化して保護層を形成する画像記録済材料の作成方法。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-271991
受付番号	50101319682
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成13年 9月17日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000005201
【住所又は居所】	神奈川県南足柄市中沼210番地
【氏名又は名称】	富士写真フィルム株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100105647
【住所又は居所】	東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階栄光特許事務所
【氏名又は名称】	小栗 昌平
【選任した代理人】	
【識別番号】	100105474
【住所又は居所】	東京都港区赤坂1丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所
【氏名又は名称】	本多 弘徳
【選任した代理人】	
【識別番号】	100108589
【住所又は居所】	東京都港区赤坂1丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所
【氏名又は名称】	市川 利光
【選任した代理人】	
【識別番号】	100115107
【住所又は居所】	東京都港区赤坂1丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所
【氏名又は名称】	高松 猛
【選任した代理人】	
【識別番号】	100090343
【住所又は居所】	東京都港区赤坂1丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所

次頁有

認定・付加情報（続き）

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名 富士写真フィルム株式会社